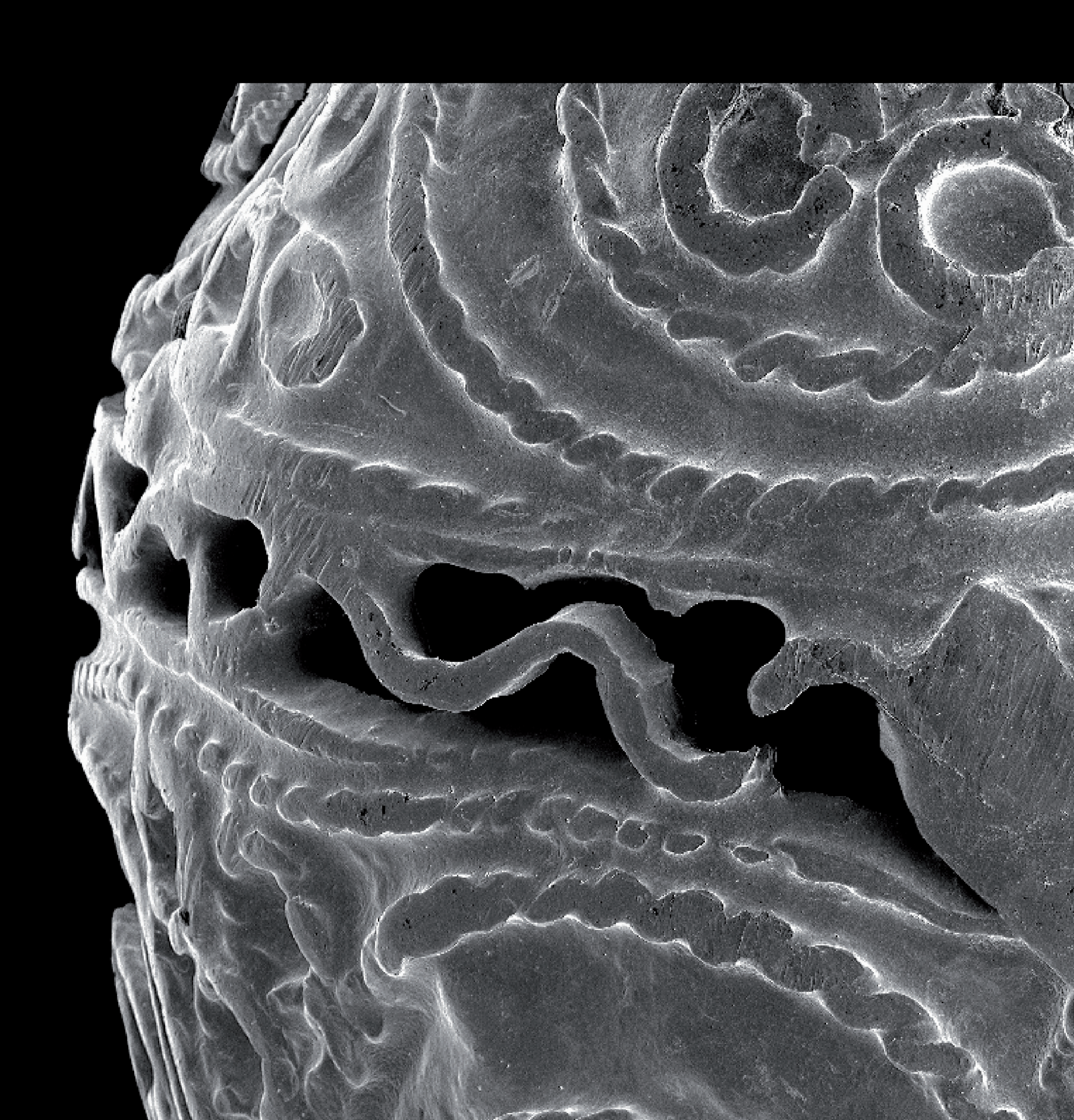
IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal

Ministerio
de Educación, Cultura
y Deporte



Macrofotografía (SEM) de cuenta de collar islámico del Museo de Córdoba
Fotografía: José Vicente Navarro

IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal

Madrid, del 13 al 17 de septiembre de 2011





Catálogo de publicaciones del Ministerio: www.mecd.gob.es
Catálogo general de publicaciones oficiales: publicacionesoficiales.boe.es

Coordinación científica
Soledad Díaz
Enma García

Consejo editorial del IPCE
Isabel Argerich
Félix Benito
Ana Carrassón
Soledad Díaz
María Domingo
Guillermo Enríquez de Salamanca
Adolfo García
Lorenzo Martín
Alfonso Muñoz
María Pía Timón

Corrección de textos
Educación y Patrimonio





MINISTERIO
DE EDUCACIÓN, CULTURA
Y DEPORTE

Editan:

NIPO: 030-13-009-5

ÍNDICE

Introducción

El Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, y a través de él la Subdirección General del Instituto del Patrimonio Cultural de España, desarrolla programas formativos de especialización de técnicos en investigación, conservación y restauración de bienes culturales.

Del 13 al 16 del mes de septiembre de 2011, se celebró en el salón de Actos del Ministerio de Cultura el IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal, con la asistencia de 196 especialistas y profesionales de 10 países y representación de todas las comunidades autónomas españolas.

El Grupo Latinoamericano de Restauración de Metal, que forma parte del Working Group Metal del ICOM, ha crecido de manera notoria en esta última reunión, consolidándose como un referente de la conservación del patrimonio metálico en el área latinoamericana.

El de Madrid ha sido el congreso más multitudinario hasta la fecha, con el objetivo claro de aumentar el conocimiento y la especialización en esta materia.

El congreso, inaugurado por la entonces Directora General de Bellas Artes, Doña M.ª Angeles Albert de León, duró 4 intensísimos días. En él se presentaron innovaciones tecnológicas y metodológicas mediante la exposición de conferencias y posters encuadrados en bloques específicos, facilitando a los asistentes las novedades de la conservación de elementos metálicos desde ópticas diferenciadas.

La sesión de comunicaciones, se inició con la ponencia de Mr. David Hallam, senior conservador del National Museum of Australia y actual Director del Working Group Metal del ICOM-CC, que propuso avalar iniciativas similares dirigidas a la conservación del Metal. Además, en este congreso se ha contado con la asistencia de reconocidos especialistas nacionales e internacionales, que participaron activamente en las sesiones de debate.

El congreso contó con 46 ponencias, que abarcaron los diferentes aspectos de la conservación de los metales patrimoniales en la actualidad, recogidas en las actas que hoy les presentamos.

Pero el objetivo principal, que creemos haber logrado, es la creación de redes interinstitucionales de investigación que fomentarán el diálogo entre los profesionales, fundamentales para dar apoyo técnico a los cuadros de conservadores-restauradores, técnicos y gestores de patrimonio de esta extensa área geográfica.

A las publicaciones precedentes de las actas de Santiago de Chile, Rio de Janeiro y México D. F., añadimos éstas, agradeciendo a los autores su generosidad por compartir sus conocimientos con todos nosotros.

Madrid, febrero de 2012

Soledad Díaz Martínez
IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte
Emma García Alonso
IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte

Organizadoras del Congreso
y coordinadoras de las Actas

Can open-source methodologies and web based technologies be used to shrink the world and increase the rate of treatment development in metals conservation? How can the ICOM-CC Metals WG help?

David Hallam

Coordinator ICOM-CC Working Group Metals 2008-2011 / 2011-2014
d.hallam@nma.gov.au

Resumen

Si podemos reproducir los éxitos de nuestras conferencias y encuentros utilizando la web para hacer crecer nuestra comunidad y desarrollar nuestras colaboraciones, podremos aumentar nuestra productividad y nuestra presencia a lo largo de los años venideros. Esta web es ahora una parte integral de nuestra profesión que, ignoramos bajo nuestra responsabilidad. Primero analizaré los cimientos de una presencia abierta en la red. Seguidamente, estudiaré qué es lo que estamos haciendo actualmente y cómo podríamos mejorarlo.

Palabras clave

Red global, Grupo de Trabajo de Metales.

Abstract

If we can mirror the successes of our conferences and meetings by using the web to grow our community and collaborations we can increase the productivity and presence over the next few years. The web is now an integral part of our professions which we ignore oat our own peril. I will first look at some of the building blocks of an open web presence. Then will look at what we are currently doing and how this can be improved.

Keywords

Word Wide Web, Metals Working Group.

Introduction

ICOM-CC Working Group Metals

The Working Group Metals is a part of ICOM-CC that is concerned with the conservation, scientific study, restoration and preservation of all historic objects and artefacts made from any kind of metals or metallic alloys, archaeological, indigenous or technological. The WG aims to take a lead role in the promotion of metals conservation in the wider conservation and scientific communities.

Communication and Sharing have been major themes during the 2008-2011 triennial and will continue in the 2011-2014 triennial for ICOM-CC WG Metal.

The co-ordination team has tried ensuring a balance between the practice and science of metals conservation in all of its many flavours. Neither the practice nor the science of metals conservation can survive and grow without the other. Metals conservation survives because we actually enjoy treating objects and improving their stability, improving accessibility and increasing the understanding of them-be it a Roman coin, an outdoor sculpture or a space rocket. We need to keep this final set of goals-analysis, stabilisation and treatment, paramount in our discussions.

We have tried improving the number and quality of discussions thru encouraging internet-based communication and face-to-face meetings such as conferences. Our conferences and meetings have been a success. The web-based communication needs more work. This paper aims explain how this can be done.

Metals 2010 in Charleston was a great success thanks to the tireless efforts of Paul Mardikian, Claudia Chemelloo, Mike Drew's and their team. Paul and Claudia-ensured that the participants received a Compact Disk of the papers on arrival and also re-edited the papers and discussions so they can be purchased as a *print on demand*[1]. Post event surveys revealed that the conference was on target with its approach and satisfaction was high[2].

Similar successes were experienced with meetings of the Third Latin-American Congress on Restoration of Metals (3CLRM) conducted entirely in Spanish and Portuguese, was hosted September 1-4, 2009 in Mexico City.

The Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010 was held from June 24-26 at the State Academy of Art and Design Stuttgart, Germany this was followed by a joint meeting with the Glass and Ceramics group just prior to Metals 2010. Similarly BigStuff 2010 was held in Duxford UK October 2010.

We look forward to another meeting of the Latin-American Congress on Restoration of Metals being held in Madrid prior to ICOM-CC and we are currently planning the next interim meeting of the Metals WG in Edinburgh Scotland in 2013, A Bronze meeting is Stuttgart in 2012 and a Latin-American Congress in Lima Peru in 2014(?).

If we can mirror the successes of our conferences and meetings by using the web to grow our community and collaborations we can increase the productivity and presence over the next few years.

The web is now an integral part of our professions which we ignore oat our own peril. I will first look at some of the building blocks of an open web presence. Then will look at what we are currently doing and how this can be improved.

Web 1 and 2

Web 1.0, or web, refers to the first stage of the World Wide Web as established in the early 1990's linking web-pages with hyper-links. The term Web 2.0 is associated with web applications that facilitate participatory information sharing, interoperability, user-centered design, and collaboration on the World Wide Web.

The Web 2.0 offers all users the same freedom to contribute.

The ICOM-CC site is mainly web one.

- Icom-CC Website (mainly web one).
- Membership lists.
- Forums.
- Publications and web pages.

Open Source Software

Open source software grew from the scientific idea that software needed to be able to be examined and built on just like a scientific data and theories. This idea is embodied in Art 27 United Nation's declaration on human rights.

[1] See http://www.lulu.com.

[2] http://www.icom-cc.org/54/document/metals-2010-survey-results/?id=911.

The best examples of Open source software are:
- The Firefox web Browser (Mozilla) aka (Netscape), Mosaic (web browser),
- The Linux operating system –«it it's many flavors».
- Android phone system.
- Samba file servers.
- Apache web servers.

All rely on communities of supporters to develop them. Almost all open source software is «*free*» in every sense –it costs nothing– the source code is available for you can use, share and modify.

The open-source model includes the concept of concurrent yet different agendas and differing approaches in production, in contrast with more centralized models of development such as those typically used in commercial software companies. A main principle and practice of open-source software development is peer production by bartering and collaboration, with the end-product, source-material, «blueprints», and documentation available at no cost to the public.

How do Open Source communities operate?

The following is a typical example of a open source communities «values»[3].

1. We believe in an open exchange.
   We can learn more from each other when information is open. A free exchange of ideas is critical to creating an environment where people are allowed to learn and use existing information toward creating new ideas.

2. We believe in the power of participation.
   When we are free to collaborate, we create. We can solve problems that no one person may be able to solve on their own.

3. We believe in rapid prototyping.
   Rapid prototypes can lead to rapid failures, but that leads to better solutions found faster. When you're free to experiment, you can look at problems in new ways and look for answers in new places. You can learn by doing.

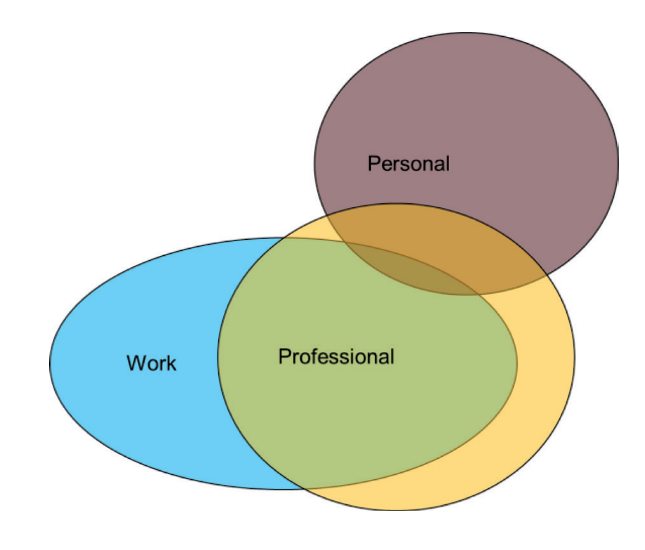


Figura 1. The "parts" of our online "life".

4. We believe in meritocracy.
   In a meritocracy, the best ideas win. In a meritocracy, everyone has access to the same information. Successful work determines which projects rise and gather effort from the community. We believe in community.

5. Communities are formed around a common purpose.
   They bring together diverse ideas and share work. Together, a global community can create beyond the capabilities of any one individual. It multiplies effort and shares the work. Together, we can do more.

From this we can see that Open Source communities tend to:
- Share code-data.
- Work on common projects.
- Tend to be Meritocratic.
- Blur the boundaries of our life parts –do what you want– for little or no pay as a professional.

Open Source communities build on the economies of collaboration[4] and cooperation to build things that individual organisations or people would not have the resources to build alone.

---

[3] As per opensource.com –Fedora Project and Redhat– a commercial Linux distribution.

[4] Don Trapscott and Anthony D. Williams «Wikinomics How Mass Collaboration Changes Everything» Atrantic Books London 2008 isbn 978 1 84354 637.

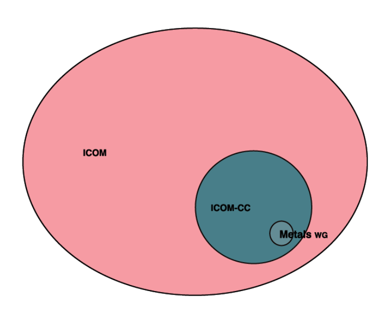


Figura 2. Members of the Metals WG must be members of ICOM and ICOM CC.

Using the web and people who share the belief that this kind of conduct is appropriate what could you find out about a metals conservator in Australia from the web.

From the social media you would find that:

– I like electro-chemistry.
– I love functional objects conservation.
– I have an active family.

My museum just had an exhibition on the Irish in Australia.

I'm currently working at the University of Canberra redeveloping the conservation course.

I personally don't object to this as long as it serves the betterment of the WG. A fellow Australian WG coordinator Andrew Thorn has pushed this even further with his amazing work on the «insitu preservation» group on Facebook. His 250.000 hits since being set up is a testament to the number of conservators using and following his site. Asian conservators love to be able to communicate thru Facebook and other media in preference to email. European conservators tend to be quite the opposite preferring negligible on-line presence.

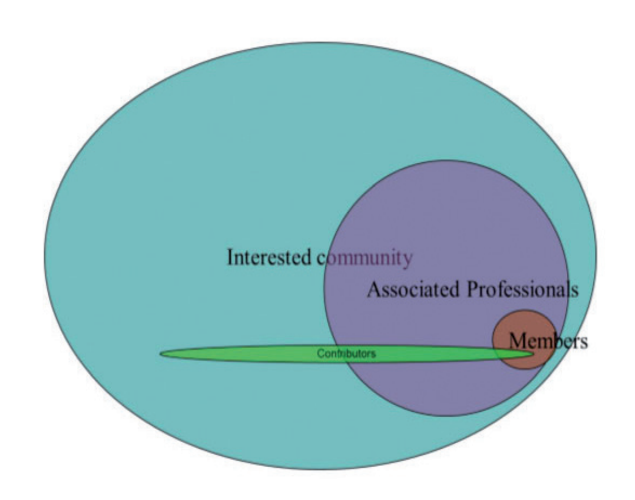


Figura 3. We have very few real "contributors».

Using other parts of a Web 2 environment we could do the equivalent of sharing Intellectual property –Share the source– we could:

– Share experiences.
– Share data.
– Share evidence.
– Share procedure's-Use GPL[5].

ICOM WG Metals Members

We currently have 80 WG Metals members registered on the ICOM-CC site.

We know that we have about 160 ICOM-CC Members interested in Metals Conservation. We have over 1.200 people in the wider scientific and museum community interested in Metals Conservation.

Active associates

We have a group of people we could class as active in the working group. These include:

– 4 co-ordinators.
– 32 national contacts.
– One editor.
– 6 associate editors.
– 4 sub-working group co-ordinators.
– 6 Metal 2013 program committee members.

Registered other professional associates

We have 1.200 people registered as interested in its proceedings. In net parlance most of these are «lurkers» sitting and observing but not contributing directly except at conferences.

[5] http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html also see http://creativecommons.org/

Membership interactions

Membership activity is limited by distance except by individual contacts through the directory or as a result of BROMEC or a newsletter. Physical meeting is limited except for local group meetings (France), Sub working group meetings, the Triennial and interim meetings.

In reality we still have little real interaction outside these events. When people are in close physical proximity physical interaction is obviously best, particularly when real objects are being involved - but. Imagine how we could multiply our effectiveness by collaboration in the sharing of information. For such collaboration use of the web is ideal as demonstrated by large computer projects that are solely web based - eg many software projects. We can take a lead fro the use of web 2 technologies and a «*open-source*» ethic.

Increasing interactions

What Options are Available?

– Mailing lists and discussion groups (Yahoo, Cons-dist-list).
– Forums (ICOM-CC website).
– Non interactive web pages.
– Interactive web pages (wiki like structures).
– Interactive social sites (Linkedin, Facebook, Academia.edu).
– Open collaborative single purpose information sites (Zotero, Cite-u-like, Mendeley).

Where should these interactions take place?

Where people feel comfortable with them. Either at the ICOM-CC site or at sites like Yahoo or Wetpaint. A lot will depend a lot on the relative capacities of each site and associated software. Currently a wiki cannot be built on the ICOM-CC site nor can it be used for emails to the distributed international group of metals conservators. It is a tall ask for the ICOM-CC site to have all the latest facilities –now– but without them the community will go to were the facilities are if they need them. Hence many people are using Linkedin for «professional» communication whereas Facebook supplies the requirements for those who want a bit more social interaction. Zotero for sharing bibliographic data. You need to make your own choices depending on your requirements.

Current web usage

The Metals Working Group has several web presences they are as follows:

The ICOM-CC site http://www.icom-cc.org/54.

This site is for all official ICOM-CC business, forums, news, file downloads and information. The coordinator can email members from this site once they have registered on line as a member of the Metals WG. Public access to this site is limited.

What use is the ICOM-CC website?

It is the official communication tool of the ICOM-CC members! It is an official document, it is were stuff that ICOM-CC owns is deposited and hence cannot be used in quite the way a unaffiliated site can.

I would argue that due to copyright issues it cannot be used for non-ICOM-CC information. Currently the ICOM-CC site it is finding it's level but it will only be really useful when all members have signed up and joined their working groups.

A Yahoo site:
http://tech.groups.yahoo.com.group/Metals-Conservation-Discussion-Group/. This is a discussion group for all who are interested in Metals Conservation. Join in and make this a metals cons-dist list.

Facebook. Metals Working Group:.
http://www.facebook.com/group.php?gid=111173972232762

Linked-in:
http://www.linkedin.com/

Academia.edu:
http://nma.academia.edu/DavidHallam

Bibliographies:
http://mechanicusequus.info/wordpress/?p=261. For my latest thoughts on the use of online bibliographies for sharing work on line.

Another useful discussion is at: http://musings-aboutlibrarianship.blogspot.com/2010/08/end-

note-mendeley-zotero-wizfolio.html
The following bibliographie systems are available for sharing data:

http://www.citeulike.org/
http://www.zotero.org/
http://www.mendeley.com/
http://www.connotea.org
http://www.plos.org/

I would recommend Zotero as a Conservation standard but would encorrage the use of Mendeley as a desktop based application.

What do we need to do in 2011-2014 to increase sharing and openess?

- Get ICOM-CC to adopt a more collaborative and open approach to the website.
- Join the ICOM-CC Forum – ts free! Contribute! Do not be scared!
- Use the Yahoo group.
- Ensure you are registered as a member of the Metals WG on the ICOM-CC web site if you are a ICOM member.
- Set up a Zotero, mendeley or Citeulike account and share your electronic references.
- If you are more adventurous! Join Linked in and contribute to discussions.
- Write for shared metals conservation wiki's.
- Monitor information such as E-conservation daily and Metal Conservation Daily.
- Share data-contribute opinions and grow a virtual Latin American conservation community in the web 2 environment.

Conclusion

A successful web-based presence needs us all to be more open and communicative as a profession. I would urge members to at least give the ICOM-CC forums a good try and see how some of the online bibliographies can be of use –maybe Zoreto– because it is only thru sharing information and expertise that

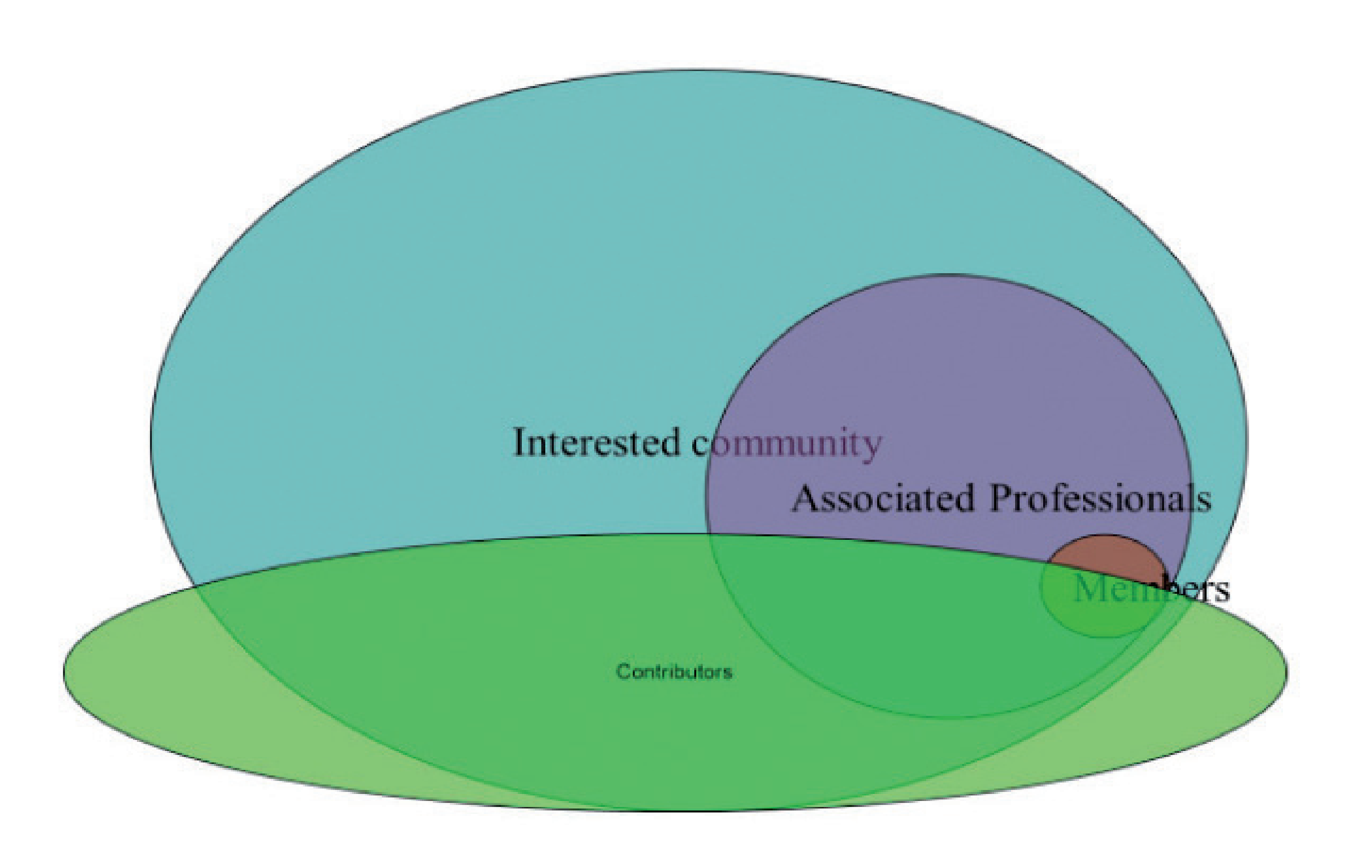


Figura 4. Lets grow the size of our contribuitions to the metals conservation community.

we can grow as a world wide profession of metals conservators. Our supporting public like's openness too… we need to build on that because it is only pubic support that finances our work.

Lets build a web based community. Lets use Web 2 technologies to grow to the Metals conservation community as a vibrant fun place to work with a solid social base for our practice and science.

References

Trapscott, D., y Williams, A. D. (2008): *Wikinomics: how mass collaboration changes everything*. London: Atlantic Books.

Links

Bibliographies

http://www.citeulike.org/
http://www.zotero.org/
http://www.mendeley.com/
http://www.connotea.org
http://www.plos.org/

Social-Professionsal

http://www.linkedin.com/
http://www.facebook.com/
http://www.academia.edu/
http://www.mendeley.com/
http://www.twitter.com
http://plus.google.com

Online Publishing

http://www.lulu.com

Wiki

http://preservapedia.org/Metals_conservation
http://metalsconservationinfomation.wetpaint.com/
http://en.wikipedia.org/wiki/Metals_conservation

Papers

http://paper.li/RichardMcCoy/art- conservation
http://e-conservationline.com/
http://paper.li/daimler62/1314882818

Surveys

www.Surveymonkey.com

Caracterización microanalítica de los ornatos y de la escultura del águila de la cobertura de cobre del Teatro Municipal de Río de Janeiro

Guadalupe do Nascimento Campos
Museu de Astronomia e Ciências Afins (MAST), Brasil
guadalupecampos@mast.br

Marcus Granato
Museu de Astronomia e Ciências Afins (MAST), Brasil

Otávio da Fonseca Martins Gomes
(CETEM), Brasil

Resumen

El Teatro Municipal de Río de Janeiro fue inaugurado en 1909. El proyecto fue elaborado por Francisco Oliveira Passos y Albert Désiré Guilbert. La construcción es de estilo eclético, incluyendo muchos elementos metálicos, destacando una escultura monumental de un águila que se encuentra en la parte superior del predio en su fachada frontal. Con miras a las conmemoraciones por el centenario del teatro en 2009, fueron desarrollados proyectos de restauración y modernización del edificio entre los años 2000 y 2007. A partir de 2008 fue iniciado el proceso de restauración, finalizado en 2010.

Abstract

The Municipal Theatre of Rio de Janeiro was inaugurated in 1909. It was designed by Francisco Oliveira Passos and Albert Désiré Guilbert based on the contemporary buildings on Parisian avenues. The architecture is of eclectic style, including many metallic elements. A monumental eagle sculpture stands out above the building on its frontal facade. For its centennial celebration in 2009, restoration and modernization works were performed in the whole historical monument in 2000 to 2010.

Palabras clave

Arqueometría, caracterización microanalítica, cobre.

Keywords

Archaeometry, characterization, copper.

Introducción

Al inicio del siglo xx, Antonio Pereira Passos asume la alcaldía de Río de Janeiro e, inspirado en las reformas de Haussmann en París, promueve una reforma urbana a la manera de la ciudad francesa. Modifica la apariencia de la ciudad realizando la apertura de diversas calles y ampliando otras, además de construir varios monumentos. En ese período, Río de Janeiro pierde su aspecto colonial y recibe nuevos valores de la cultura burguesa; de higiene y confort, de trabajar, morar y recrear (Caldas, 2009).

En ese contexto, el Teatro Municipal de Río de Janeiro fue construido a partir de 1905 e inaugurado en 1909 (fig.1). El proyecto fue elaborado por Francisco Oliveira Passos y Albert Désiré Guilbert, siguiendo el modelo de la Ópera de París del arquitecto francés Charles Garnier. El teatro es considerado la síntesis del estilo ecléctico en Brasil.

En la construcción fue usada una diversidad de materiales como mármol, ónix, vitrales, madera y cerámica, además de muchos elementos metálicos ferrosos y no ferrosos. El material utilizado en la cobertura del teatro fue el cobre, donde se destaca una escultura monumental de un águila que se localiza en la parte superior del predio en su fachada frontal.

Esa tradición de utilizar coberturas de metal en edificios no fue muy empleada en Brasil, convirtiendo al teatro en uno de los pocos ejemplares en Río de Janeiro de ese período.

Entre los años 2000 y 2007, se desarrollaron proyectos de restauración y modernización del edificio con el objetivo de conmemorar el centenario del teatro. A partir de 2008 se inició el proceso de restauración, finalizado en 2010.

Para colaborar en el proceso de restauración del edificio, fue realizada una investigación interdisciplinar denominada de «Caracterización Microanalítica de

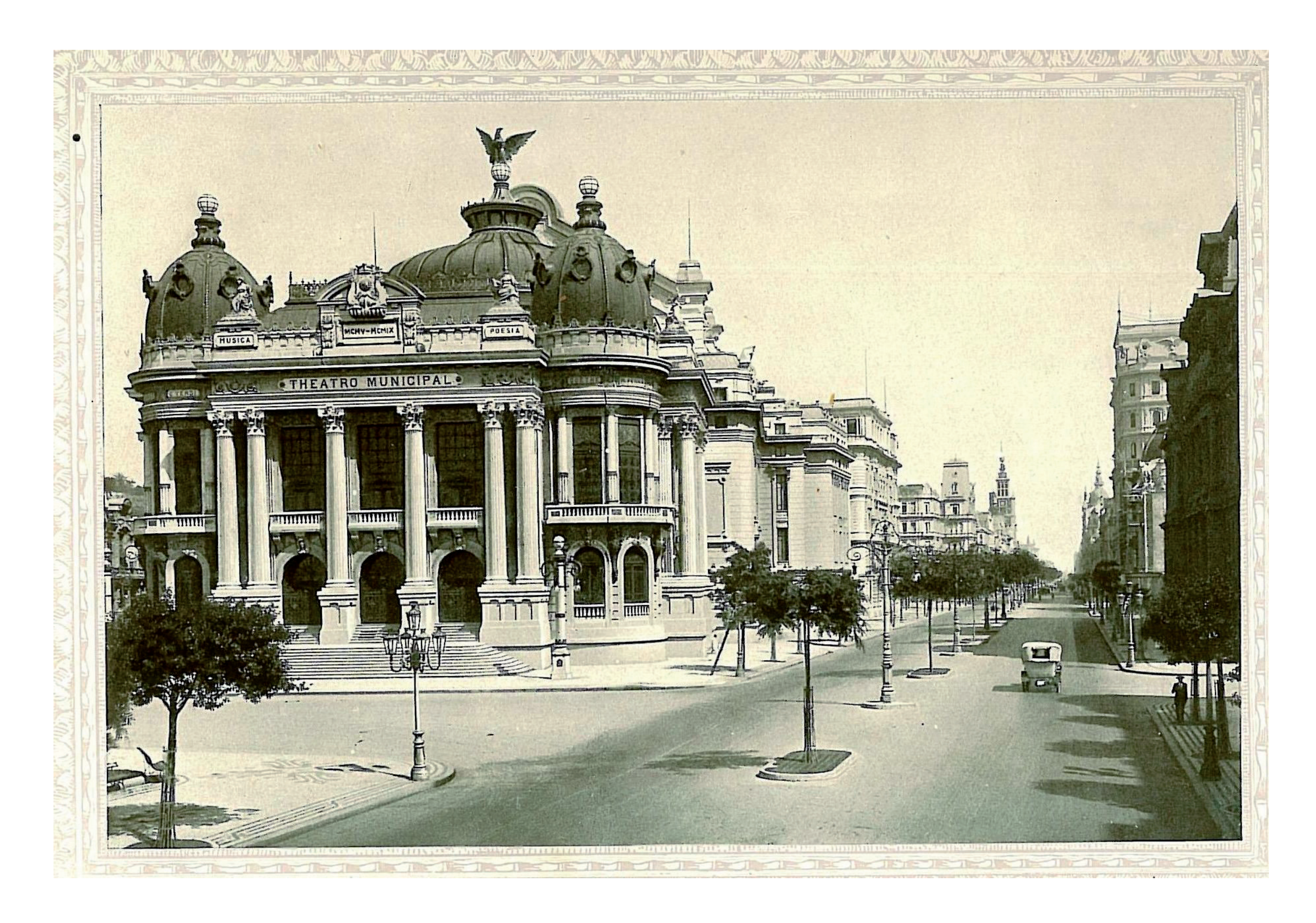


Figura 1. Teatro Municipal de Río de Janeiro, inicios del siglo xx. Ed da PhotoMusso, 1913.



Figura 2. Planta de la fachada principal conteniendo áreas con dorado en la cúpula. Acervo Teatro Municipal, 2009.

los Ornatos y de la Escultura del Águila de la Cobertura de Cobre». Esos elementos metálicos son originales y tienen características diferenciadas, de evidente artesanía.

La caracterización microanalítica fue ejecutada con el objetivo de identificar los materiales de los elementos metálicos, las técnicas empleadas en su confección y de evaluar su estado de conservación.

Según Muñoz Viñas: «El empleo de instrumentos y técnicas de examen y diagnóstico propios de campos científicos del saber proporciona al restaurador información de la que de otra forma carecería y que en teoría le permite tomar decisiones más fundadas» (Muñoz Viñas, 2003: 127).

En el transcurso de los trabajos, gracias al auxilio de los andamios que facilitaban el acceso a las áreas más elevadas del teatro, se puede constatar la existencia de vestigios de dorado en algunos ornatos de la cobertura. A través de esa constatación, fue iniciada una investigación en las fuentes iconográficas, donde se verificaron algunas imágenes del teatro conteniendo áreas con dorado en la cúpula, como en el ejemplo presentado en la figura 2.

La caracterización microestructural de muestras retiradas del águila y de la linterna tuvo el objetivo de identificar la técnica de fabricación y la composición de los materiales usados. A través del examen metalográfico efectuado en el área interna del material, el bulk, se obtuvieron elementos a respecto de su microestructura y, consecuentemente, de la técnica empleada para su fabricación. Esto posibilitó la identificación del tipo de conformación mecánica y de tratamiento térmico por los cuales pasó el material. Este análisis también permitió la identificación de las impurezas. Ya los análisis realizados en la superficie del material indicaron los compuestos existentes en la pátina.

Todas esas informaciones son importantes para la conservación del material, pues, a través del conocimiento de la composición del material de base y de la pátina, el conservador puede estudiar la influencia de los tratamientos y la supervivencia del bien cultural, además de las interacciones del material con el ambiente.

Procedimientos experimentales

Material

Las muestras estudiadas en el presente trabajo eran metálicas y pertenecían a diferentes áreas de la linterna de la cúpula principal y de la escultura del águila (fig. 3a y b), incluyendo muestras de cobre y residuos de dorado encontrados sobre el cobre.

Linterna: está localizada en la cúpula principal de la cobertura de cobre (figs. 4 a, b y c). Los restos de dorado fueron analizados en cuatro diferentes regiones de la linterna, de los frisos y de los marcos del basculante de la linterna.

Águila: la escultura del águila tiene las siguientes dimensiones: con alas abiertas, envergadura de 6,98 × 3,26 metros y de perfil 3,72 × 3,00 metros (figs. 5 a y b). Se localiza por encima de la linterna, en la cúpula principal de la cobertura de cobre. Fueron realizados análisis, tanto en la superficie de la pátina como en la parte interna del metal, en las regiones del pecho, de las alas y de la base de la escultura.

Métodos analíticos

Se emplearon diversas técnicas analíticas, en el estudio de las muestras recogidas, a saber: microscopía mstereoscópica (lupa); microscopía óptica de luz reflejada (MO); microscopía electrónica de barrido con espectrómetro de dispersión de energía de rayos X acoplado (MEV/E DS); y difractometría de rayos X (DRX).

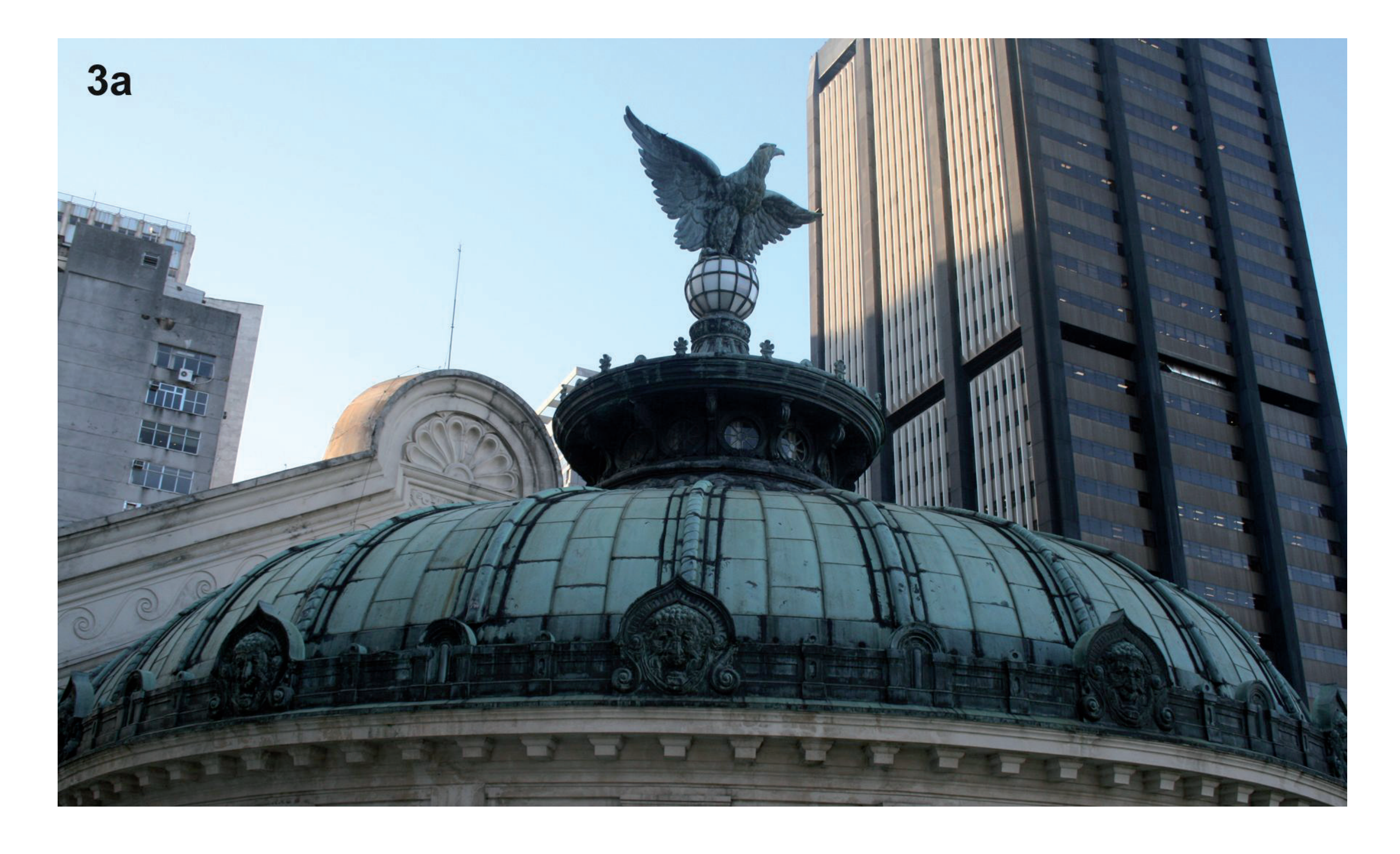




Figura 3 a y b. Cobertura de cobre de la gran cúpula y linterna y escultura del águila.

Las muestras de los restos de dorado y la muestra de cobre de la linterna fueron analizadas con MEV/EDS, como fueron recibidas. Esas muestras fueron simplemente fijadas en una superficie adhesiva y recubiertas con una capa de, aproximadamente, 20nm de plata para volverlas conductoras, facilitando el análisis con MEV. Fueron realizados cuatro modalidades de análisis con MEV: generación de imágenes de electrones retrodispersados; generación de imágenes de electrones secundarios; microanálisis puntual con EDS; y representación de rayos X.

Las muestras metálicas para el análisis microestructural al microscopio óptico y al MEV/EDS fueron embutidas a frío en resina epoxi y desbastadas y pulidas, conforme la preparación metalográfica convencional.

Seguidamente, esas muestras recibieron un ataque químico con solución de cloruro férrico en el intento de revelar los contornos de granos, la orientación cristalográfica, la morfología de los constituyentes y las inclusiones. El MO (microscopio óptico) fue empleado en las modalidades campo claro, campo oscuro y contraste por interferencia diferencial-DIC. Después de los análisis al MO, esas muestras fueron recubier-





4c

Figuras 4a, 4b y 4c. Linterna: a) Área donde fueron hechos los análisis del cobre y de los restos de dorado. b)). Linterna. Capa de dorado del friso. c) Recogida de los restos de dorado en la zona de los marcos del basculante de la linterna.

tas con carbono evaporado y analizadas al MEV/EDS. Se hicieron microanálisis EDS tanto en la matriz como en las inclusiones.

Los productos de corrosión existentes en la superficie de las muestras, formados por las condiciones climáticas y ambientales a lo largo de los años, también fueron analizados por DRX.

Los difractogramas de rayos X fueron recogidos en un equipo Bruker-D4 Endeavor con detector linear, en las siguientes condiciones de operación: radiación Co K0 (40 kV/40 mA); paso de 0,02° 20; 0,5 s por paso; y recuento de 5 a 80º 20.

La interpretación cualitativa de los difractogramas fue efectuada por comparación con patrones contenidos en la base de datos PDF02 (ICDD, 2006).

Resultados y discusión

Linterna

En la micrografía de electrones retrodispersados mostrada en la figura 6a, se muestran los microanálisis de EDS en regiones diferentes de los restos de dorado. Los puntos 1, 2 y 3 identificados en la micrografía corresponden, respectivamente, a los espectros de las figuras b, c y d. Se observan en esos espectros picos característicos de oro (Au) y plata (Ag). La presencia de Ag es debida al procedimiento de preparación de la muestra, para volverla conductora. De la presencia de oro en los resultados de los análisis, se infiere que el área de la linterna sufrió, originalmente, un proceso de dorado.

La micrografía de la figura 7a es una imagen de electrones retrodispersados de una muestra de cobre, donde se puede observar la diferencia de composiciones. Las áreas más claras tienen número atómico medio más alto que las oscuras. Los espectros de EDS b y c, corresponden a las dos regiones analizadas en la micrografía. En los dos espectros se observan picos de poca intensidad de Au (probablemente vestigios de la capa de dorado) y otros más intensos de Cu. La presencia de Ag es debida a la preparación de la muestra, conforme lo explicado anteriormente.

En esos análisis no fue detectada la presencia del elemento mercurio, lo que permite deducir que probablemente el dorado fue realizado con hojas de oro, y no por deposición por amalgama. Las micrografías





Figura 5a y 5b. a) Águila. Pátina de coloración verde claro y negra. b) Parte del ala sobre la estructura metálica constituida por material ferroso.

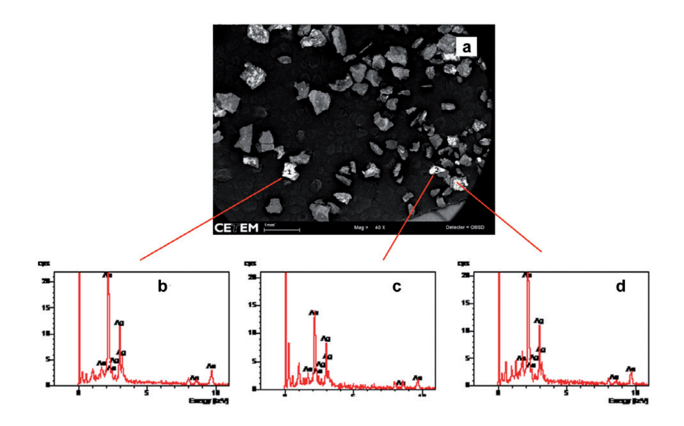


Figura 6. MEV de los restos de dorado: (a) micrografía de electrones retrodispersados; (b) espectro de EDS del punto 1; (c) espectro de EDS del punto 2; (d) espectro de EDS del punto 3.

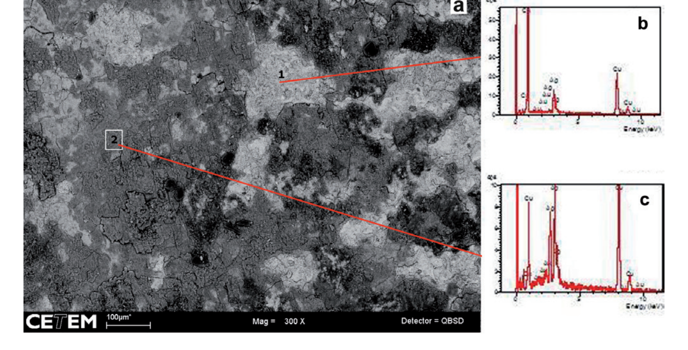
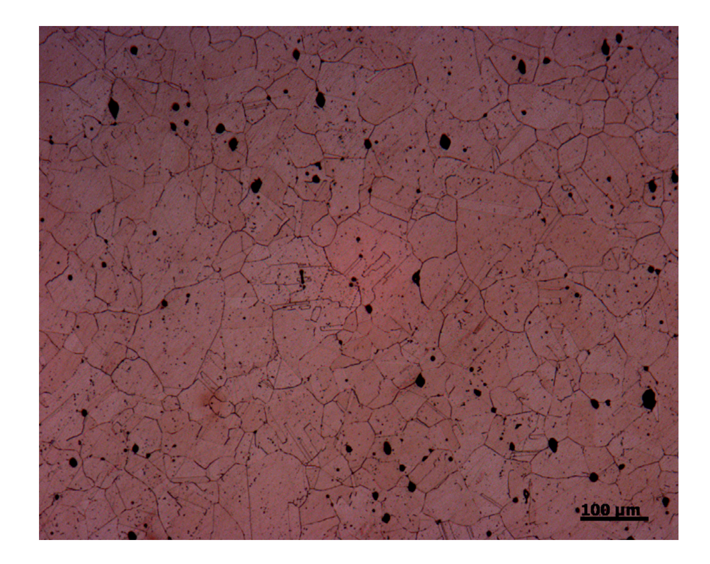


Figura 7. MEV de una muestra de cobre de la linterna sin ataque químico: (a) micrografía de electrones retrodispersados; (b) espectro de EDS de la región 1; (c) espectro de EDS de la región 2.



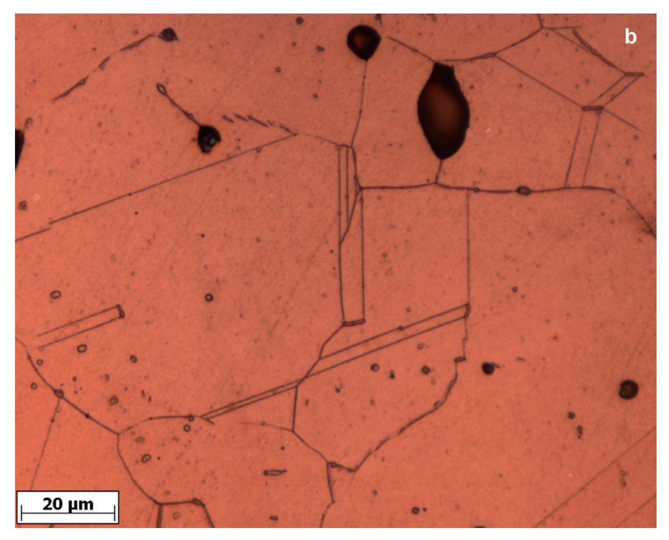
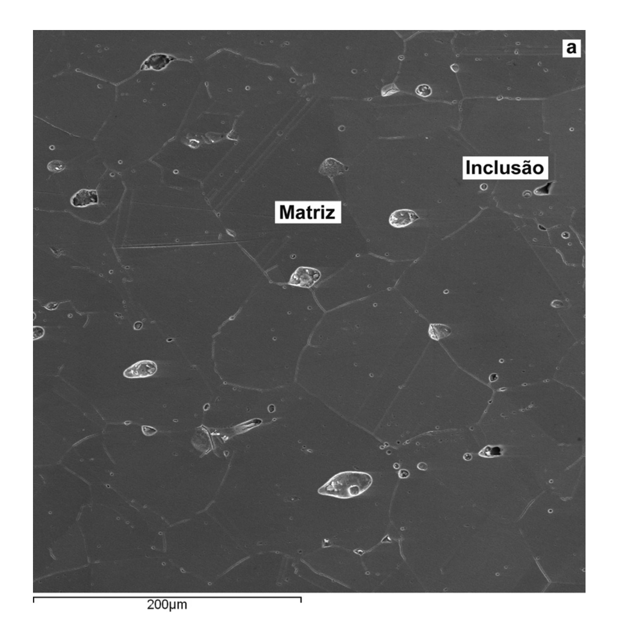


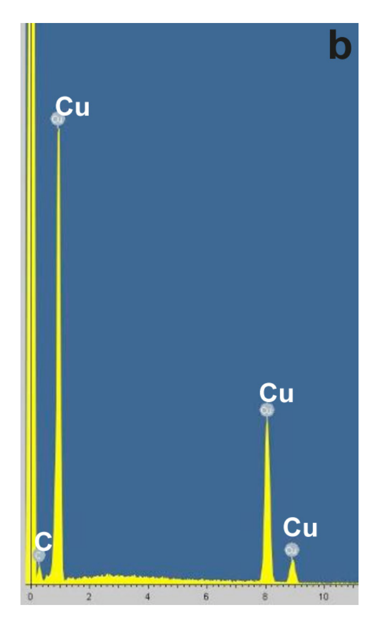
Figura 8a y 8b. Micrografía óptica en campo claro de la muestra de cobre de la linterna con ataque químico: a) estructura , granos equiaxiales, conteniendo significativa fracción volumétrica de inclusiones; b) detalles de la estructura y las maclas de recocido.

ópticas mostradas en la figura 8 son características del cobre constituido de granos de tamaño medio de matriz α de morfología equiaxial. La morfología equiaxial indica que después de la conformación mecánica, el material fue recocido a una temperatura suficiente para inducir el aparecimiento de recristalización.

El tamaño medio de los granos de ese material es cerca de 50 µm como se puede ver en la figura 8a. La micrografía en la figura 8b muestra en detalle la microestructura y las maclas de recocido. La presencia de las maclas, muy común en los metales del sistema cúbico de frente centrada –CFC– corrobora el tratamiento térmico mencionado. Así, se verifica que la linterna fue producida por conformación mecánica, seguida de recocido para alivio de tensiones en la microestructura resultante.

La figura 9a presenta una micrografía de electrones secundarios que evidencia el relieve de los granos y la morfología heterogénea de los posibles óxidos de cobre presentes en la microestructura. Los espectros de EDS mostrados en la figura 9b y 9c corresponden, respectivamente, a la región de matriz de cobre (Cu) y al óxido de cobre (Cu_2O), indicado en la micrografía.





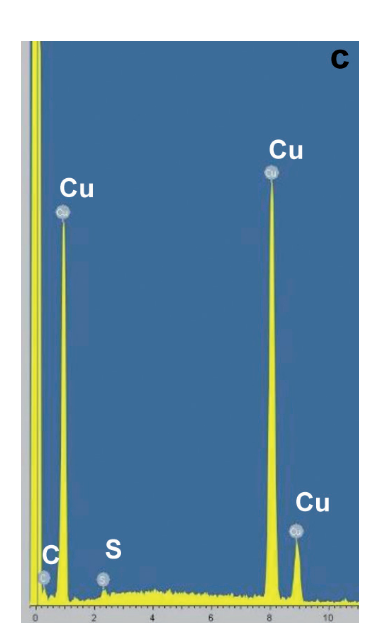


Figura 9. MEV en electrones secundarios de la muestra de cobre de la linterna de granos α a) micrografía mostrando el aparecimiento de maclas e inclusiones de tamaños heterogéneos; b) espectro de EDS de la matriz de Cu; c) espectro de EDS de una inclusión.

La figura 10 muestra un difractograma de rayos X de la muestra de cobre de la linterna que indica la presencia de compuestos comúnmente encontrados en los productos de corrosión de aleaciones de cobre, tales como cuprita, hidróxido de cobre y brochantita. No se observó la presencia de cloruros, probablemente por el lugar de donde fue retirada la muestra analizada, más protegida de la intemperie y de los vientos marinos.

Águila

En la superficie de la escultura del águila, se puede verificar una pátina de coloración verde, conteniendo algunas regiones más oscuras. La figura 11a presenta una micrografía de electrones retrodispersados de la muestra proveniente de la superficie del águila. Las regiones más oscuras son de pátina y los puntos blancos son precipitados, principalmente conteniendo Pb. En el espectro de EDS de la región indicada en la micrografía fueron detectados cobre (Cu) y oxígeno (O), que probablemente pertenecen al compuesto óxido de cobre (Cu_2O), que constituye la primera alteración formada en la superficie de ese metal, considerada como «pátina noble».

La figura 12a muestra una micrografía de electrones retrodispersados de otra área de la muestra. En ese campo fueron realizados microanálisis en la región clara (fig.12b), más rica en Cu, donde fueron detectados los elementos Cu, cloro (Cl) y O; y en la región escura (fig.12c), donde fueron detectados Cu, Cl, O, aluminio (Al), silicio (Si), Pb y hierro (Fe). El Cl indica la presencia de cloruros como atacamita y paratacamita, muy comunes en regiones próximas a ambientes marinos. El hierro puede estar relacionado con el mineral utilizado para la confección del material. Ya el Pb, puede haber sido adicionado intencionalmente con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del material. El Si y el Al, posiblemente, son procedentes de impregnaciones de polvo traídas por el viento.

La tabla 1 presenta el resumen de los resultados de DRX de las muestras retiradas de diferentes regiones del águila. En esas diferentes regiones, se destaca la presencia de cloruros, como la atacamita, y la paratacamita, además de la nantoquita. Como el local donde se sitúa la escultura es muy húmedo, se puede concluir que la pátina existente es perjudicial al metal de base, pudiendo causar serias pérdidas de ese material.

En la micrografía óptica de la figura 13, se puede observar la microestructura característica del co-

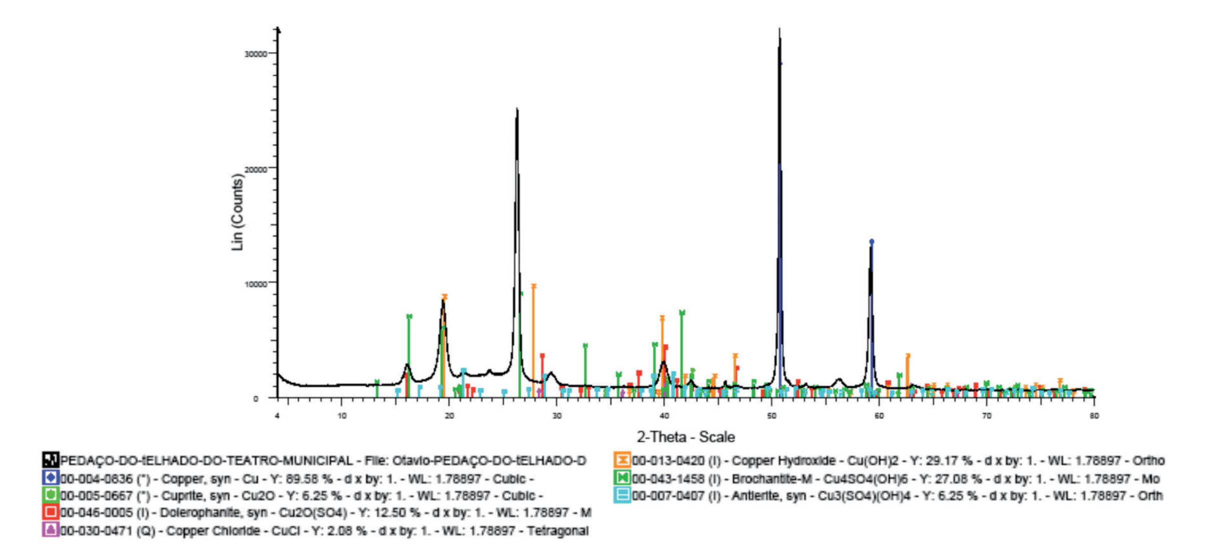


Figura 10. Difractograma de rayos X de muestra de cobre de la linterna.

bre, constituido por granos de tamaños grandes y de matriz α. Las inclusiones, como puede observarse en algunos contornos de grano, en general se relacionan con un efecto de fijación, para dificultar el crecimiento de esos granos. Sin embargo, el análisis de los tamaños de grano permite concluir que su tamaño medio es muy elevado, mucho mayor de aquellos observados en la linterna. La fracción volumétrica de esas inclusiones, mostrada en la micrografía, comprueba la originalidad del material.

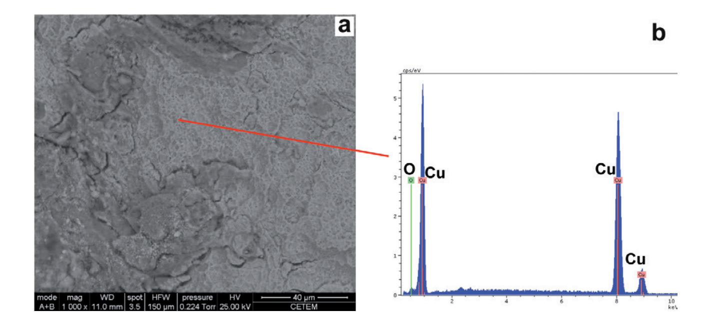


Figura 11. MEV de la pátina del águila: (a) micrografía de electrones retrodispersados; (b) espectro de EDS mostrando la presencia de Cu y O.

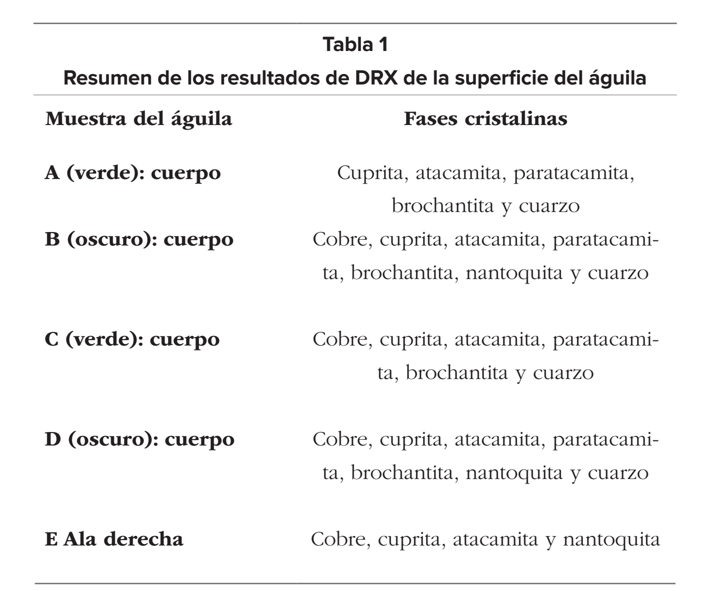


Tabla 1
Resumen de los resultados de DRX de la superficie del águila

Muestra del águila	Fases cristalinas
A (verde): cuerpo	Cuprita, atacamita, paratacamita, brochantita y cuarzo
B (oscuro): cuerpo	Cobre, cuprita, atacamita, paratacamita, brochantita, nantoquita y cuarzo
C (verde): cuerpo	Cobre, cuprita, atacamita, paratacamita, brochantita y cuarzo
D (oscuro): cuerpo	Cobre, cuprita, atacamita, paratacamita, brochantita, nantoquita y cuarzo
E Ala derecha	Cobre, cuprita, atacamita y nantoquita

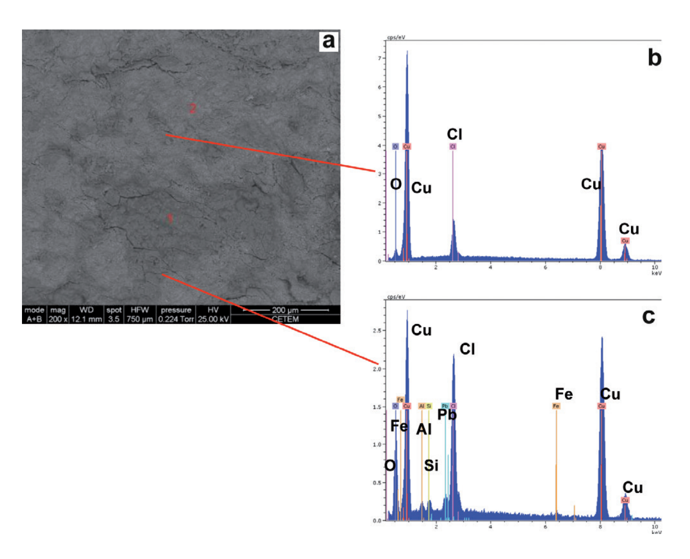


Figura 12. MEV de la pátina del águila: (a) micrografía de electrones retrodispersados; (b) espectro de EDS de la región clara; (c) espectro de EDS de la región oscura.

En la micrografía de electrones secundarios (fig.14) se pueden observar granos poligonales de tamaño grande; inclusiones de morfología arredondeada distribuidas por toda micrografía, y maclas de recocido. Las figuras 14 b y c presentan los espectros de EDS de la matriz de Cu y de una inclusión, respectivamente. En la inclusión, fueron detectados los elementos Cu, Pb, arsénico (As), antimonio (Sb), O y Fe. El pico de carbono (C) es debido al recubrimiento realizado en la etapa de preparación de muestras. Los elementos Fe y arsénico (As) posiblemente provienen del mineral de cobre, mientras que el Pb probablemente debió añadirse con el propósito de mejorar y favorecer las propiedades mecánicas del material.

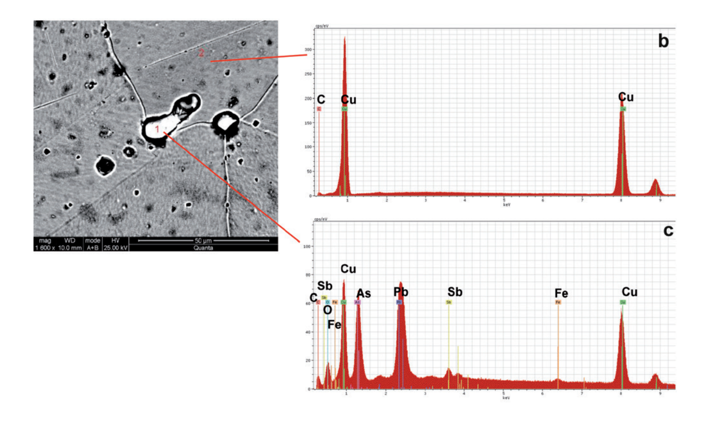


Figura 14. MEV de la muestra de cobre del Águila: (a) micrografía de electrones retrodispersados; (b) espectro de EDS de la matriz de Cu; (c) espectro de EDS de una inclusión.

Recomendaciones para la restauración

De acuerdo con la observación *in loco* y con los datos obtenidos en los análisis de la escultura del águila, detectando la presencia acentuada de cloruros, se puede apurar la necesidad de la remoción mecánica de la capa de óxido apenas en las regiones con cloruros.

A partir de los resultados, las orientaciones de una restauración adecuada, sugeridas por los autores al equipo de restauración, fueron: que la remoción de los cloruros fuera efectuada por un motor de remoción mecánica de suciedad o por chorro con partículas de abrasivos vegetales suaves como por ejemplo semillas de durazno. En esos procedimientos, se debe controlar con cuidado la fuerza y la intensidad aplicada al chorro.

De esta forma, es posible retirar la pátina indeseable sin causar mayores agresiones al elemento metálico. Cuando ese material esté totalmente limpio y desengrasado, se debe aplicar inmediatamente una capa protectora, para que el material no se oxide hasta la aplicación de una nueva capa de dorado. Sin embargo, los autores del presente trabajo no participaron del proceso de restauración del Monumento estudiado.

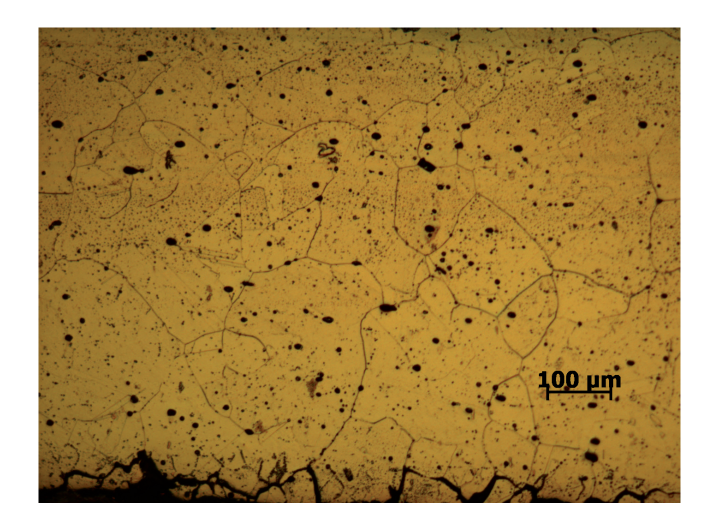


Figura 13. Micrografía óptica con ataque en DIC. Muestra de cobre del águila.

Conclusiones

Los análisis realizados en muestras retiradas de diferentes regiones de la linterna y del águila indicaron la presencia de una antigua capa de dorado en la superficie del cobre. Esto, junto con las fuentes iconográficas, llevó a la conclusión de que los ornatos de la cobertura del teatro eran originalmente dorados y, probablemente, fueron producidos por una técnica de aplicación de hoja de oro.

Esos resultados contribuyeron para la selección del equipo de restauradores y demás técnicos para retornar la apariencia original del edificio, optando por ejecutar el dorado de estos elementos siguiendo esa técnica. Además, se puede constatar que, en función de su composición química y microestructura, los materiales de la linterna y del águila son diferentes.

El estado de conservación de la linterna es mejor que el del águila, pues no se encontraron cloruros

indicativos de la presencia de pátinas poco protectoras. Finalmente, por los resultados obtenidos, la linterna debe haber sido producida por conformación mecánica, seguida de recocido. Las figuras 15a y 15b muestran como quedaron el teatro y la escultura del águila, después de la restauración.

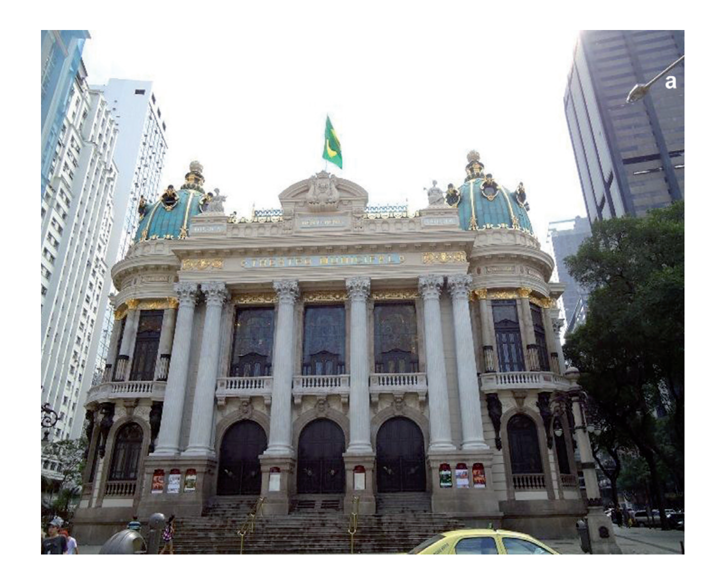


Figura 15a. Teatro Municipal de Río de Janeiro después de la restauración. Fachada principal.

Bibliografía

Caldas, Wallace (2009): «Restauração da Cobertura do Teatro Municipal do Rio de Janeiro». *Actas del Seminário latino-americano de restauração de metáis (Rio de Janeiro, Brasil, 12 de novembro de 2008)*. Edición de Felipe Reigada, Laura di Blase y Leyla Mariath. Río de Janeiro: In-Fólio, pp. 67-78.

Martínez, S., y García, E. (2011): *Técnicas Metodológicas aplicadas a La Conservación- Restauración del Patrimonio Metálico* (en línea). Madrid: Ministerio de Cultura. Disponible en: <http://www.calameo.com/read/000075335c184bd7c7b68>. (Consulta: mayo de 2011).

Muñoz Viñas, Salvador (2003): *Teoría contemporánea de la Restauración*. Madrid: Síntesis.

Oliveira Passos, Francisco de (1913): *O Theatro Municipal do Rio de Janeiro*. Río de Janeiro: PhotoMusso.

Selwyn, Lindsay (2004): *Metals and Corrosion: a handbook for the conservation professional*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, pp. 127-136.

Yacaman, J. M., y Ascencio, J. A. (2000): «Electron microscopy and its application to the study of archaeological material and art preservation» en *Modern Analytical Methods in Art and Archeology*, edición de Enrico Ciliberto y Giuseppe Spoto. Chemical Analysis Series, vol. 155. John Wiley and Sons, pp. 405-445.

.

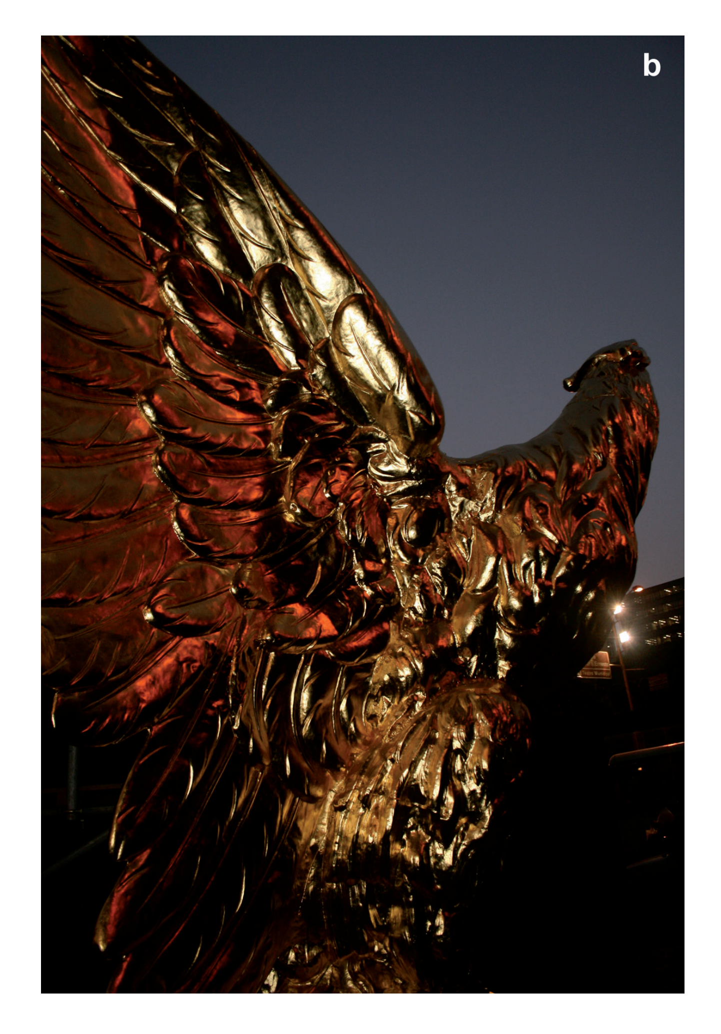


Figura 15b. Escultura del águila después de la restauración.

Estudio de tres láminas de plomo escritas del yacimiento ibérico del Tossal de Sant Miquel de Llíria

M.ª Amparo Peiró Ronda
Museo de Prehistoria de Valencia, España

Antonio Domenech Carbó
Departament de Química Analítica. Universitat de València, España

Teresa Domenech Carbó
Institut de Restauració del Patrimoni. Universitat Politécnica de València, España

Resumen

El presente trabajo trata de esclarecer algunas de las incógnitas que envuelven a los plomos ibéricos escritos y, más en concreto, a los hallados en el yacimiento del Tossal de Sant Miquel de Llíria, que pertenecen a la colección del Museo de Prehistoria de Valencia. Nos referimos en concreto a tres plomos que provienen del mismo yacimiento, pero que actualmente presentan un estado de conservación muy dispar, lo que se suma a las dudas de autenticidad que se ciernen sobre uno de ellos, debido a las características de su hallazgo y a los peculiares trazos incisos que presenta en la superficie. El estudio abarca desde el análisis de su contexto histórico, desde su hallazgo en el yacimiento hasta nuestros días y sus diferentes intervenciones hasta el estudio comparativo y analítico de un total de 22 muestras tomadas de diferentes láminas de plomo, entre las cuales se encuentran las inscripciones ibéricas del Tossal de San Miquel y otras de diferentes épocas y yacimientos de la Comunidad Valenciana que nos han servido de referencia.

Palabras clave

Plomo, conservación, degradación, autentificación, análisis físico-químico.

Abstract

This work is devoted to the archaeometric analysis of a series of three grafted lead pieces found in the Tossal de Sant Miquel Iberic site currently in the Prehistory Museum of Valencia (Spain). In a first stage, the discovery, storage conditions and historical and formal characteristics have been documented, as well as their location in the museum and conservative interventions performed in the past, finally making a diagnostic on their state of conservation and possible causes of deterioration.

In a second stage, an archaeometric analysis of the pieces, complemented with a series of lead artefacts from the repository of the museum has been performed in order to authentify the pieces.

Keywords

Lead, conservation, degradation, authentication, physical and chemical analysis.

Introducción

El plomo es uno de los materiales que forma parte de los fondos de los museos de arqueología aunque sea de manera minoritaria, pero dentro de los objetos de plomo uno de los máximos intereses lo representan las láminas escritas. Afortunadamente, es en los museos de la Comunidad Valenciana, y más concretamente en el Museo de Prehistoria de Valencia, donde se hayan depositadas un mayor número de piezas plomíferas, entre las que destaca una importante colección de inscripciones ibéricas en láminas de plomo.

Es frecuente encontrar referencias a láminas de plomo enrolladas que han sido abiertas para constatar la existencia de alguna inscripción, mientras el resto de objetos y fragmentos plomíferos suelen despertar menor interés entre los arqueólogos. Pero las láminas de plomo no son el único conjunto de piezas que contienen inscripciones, ya que en algunos casos encontramos escritura sobre otros materiales, como cerámica, piedra o metales-hierro, bronce[1], todos ellos soportes duraderos. Sin embargo, el hecho de que el plomo sea un material dúctil, fácil de plegar y transportar, facilita mucho su utilización como soporte epigráfico cotidiano, pues muchos se interpretan como listados de cuentas o notas que incluso se reutilizaban.

Las láminas escritas son objeto de estudio y atención, quizás por el halo de misterio que encierran al tratarse de una lengua que, por el momento, se puede leer pero no traducir (fig.1).

«Los plomos hacen patente tanto la enorme riqueza formal de la lengua ibérica, como la enorme limitación de nuestra capacidad para valorar e interpretar los recursos que nos ofrece la herencia epigráfica de esta lengua». (Untermann, 2001: 614)[2].

Este asunto suscita el interés de neófitos y aficionados a la arqueología que en ocasiones, con gran atrevimiento, se aventuran a lanzar fantasiosas interpretaciones[3].

Del mismo modo, este tipo de piezas han alimentado también el suculento negocio de las falsificaciones, más habitual de lo que desearíamos en el mundo de la arqueología. Hoy en día, los materiales de plomo que contienen escritura ibérica continúan siendo objeto de debate y atención por su contenido epigráfico y, obviamente, por la problemática de su conservación; prácticamente la totalidad de los hallazgos de plomos ibéricos se producen en excavaciones arqueológicas terrestres, y es evidente que el estado de conservación de estos materiales en este medio depende, en gran medida, de la naturaleza y de las características geoquímicas del suelo; junto a estos factores interactúan los cambios climáticos y, obviamente, la contaminación ambiental, acentuada desde las últimas décadas del siglo xx. Muy a menudo las piezas aparecen enrolladas, fragmentadas y recubiertas de concreciones terrosas y carbonáticas, más o menos adheridas, y de estratos de corrosión propios del material, que esconden su aspecto original, haciendo necesaria una limpieza para eliminar, en la medida de lo posible, los productos que lo alteran e impiden por completo su correcta lectura, respetando, si es viable, la pátina estable[4]. Pero no debemos olvidar que, en muchos casos, es en

1 Beltrán, y Tovar (1982); Fletcher (1974): 137.
2 Citado en: Morell I Cortés (2009): 269.
3 De la Guardia (2010).
4 Calvo (1997): 167.

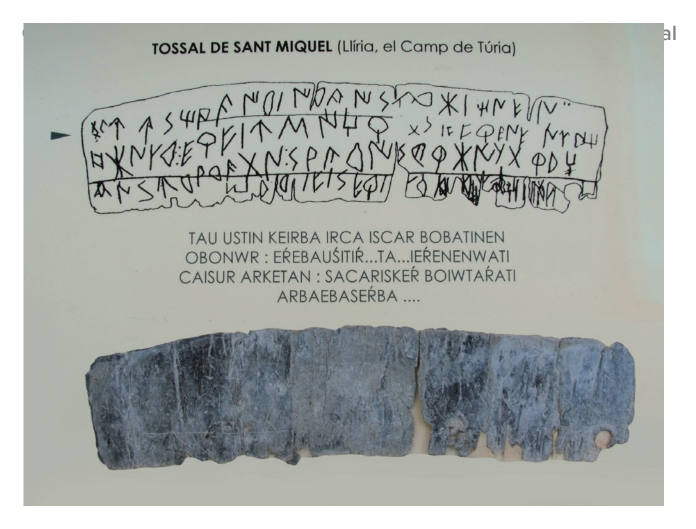


Figura 1. Lámina de plomo n.º catálogo 13.409 del Tossal de Sant Miquel de Lliria, siglo IV-II a. C. Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 2. Detalle lámina de plomo n.º catálogo 13.416 del Pico de los Ajos de Yátova. Siglo IV a. C. Fotografía: Trinidad Pasíes Oviedo. Museo de Prehistoria de Valencia.

los museos, almacenes o salas de reserva donde los materiales se encuentran expuestos a sus principales enemigos, como la humedad relativa elevada, los contaminantes atmosféricos o los ácidos orgánicos generados por materiales expositivos inadecuados que aceleran la destrucción del plomo al entrar en contacto con él (fig.2).

A su vez la intervención sobre este tipo de piezas no es tarea fácil y son escasos los trabajos que han abordado con profundidad los problemas que plantean su conservación y restauración (Serrano, 2005; Borrós, 2005). Sí es necesario, a la hora de afrontar una actuación sobre cualquier obra, desarrollar un estudio a fondo de la pieza y de su estado de conservación; en el caso de las láminas escritas que se deben abrir, es de vital importancia establecer un protocolo de actuación, unos objetivos y unos límites que garanticen un juicio técnico y estético adecuado.

Ahora bien, son muchos los casos que encontramos de intervenciones antiguas que han ocasionado a largo plazo un daño a veces irreparable, más aún si se trata de piezas metálicas, donde cualquier tratamiento inadecuado puede transformar el material, tanto en su apariencia como en su composición, provocando incluso la pérdida total del mismo (fig. 3).

Este factor se suma a la complejidad añadida de que se trata de un material metálico, que por sus características intrínsecas presenta procesos de corrosión inherentes que no siempre son fáciles de reconocer, analizar y tratar. La mayoría de los metales son extraídos de minerales que, tras el proceso de la metalurgia, adquieren una estructura químicamente inestable. A medida que se desarrolla el proceso de corrosión, el metal tenderá a volver poco a poco a su estado original como mineral termodinámicamente estable. El plomo, como metal reactivo que es, sufrirá de forma inevitable diversos procesos de corrosión, que tendrán lugar en ambientes con presencia de humedad y oxígeno, siendo los estratos más externos los primeros que manifiesten las reacciones, que progresivamente irán transformando el plomo metálico en nuevos compuestos ya no metálicos. Por lo tanto la corrosión será un proceso químico espontáneo, inevitable e irreversible, que compromete la integridad del objeto y dificulta su conservación.

Sin embargo, las piezas de plomo se deterioran no por un proceso de oxidación, sino de carbonatación; es decir, el CO_2 presente tanto en la atmósfera como en el suelo, se combina con el agua para formar el ácido carbónico ($H2CO_3$), ácido débil cuya sal de plomo es el carbonato de plomo ($PbCO_3$). Esta reacción tiene su medio ideal en suelos o ambientes ácidos y húmedos. Esta capa de carbonato es porosa, insoluble en agua y alcohol y soluble en ácidos y bases, permitiendo la difusión de aniones a través de él. Estos últimos al llegar al núcleo de plomo de la pieza formarán otra nueva capa de carbonato, también porosa. De esta forma el proceso de mineralización es continúo y el deterioro progresa hasta destruir íntegramente la pieza.

Lo cierto es que las condiciones ambientales juegan un papel importante en la conservación de las piezas de plomo y en la formación de las pátinas. La presencia de humedad será fundamental para que los contaminantes atmosféricos actúen de manera agresiva sobre los objetos metálicos, pero una especial atención debemos prestar a los llamados VOC –compuestos orgánicos volátiles– entre los que destacamos los hidrocarburos ligeros oxigenados que pueden producir ácido acético y fórmico altamente corrosivo en los plomos. La abundancia de estos compuestos en la atmósfera se debe fundamentalmente a la existencia de materiales que los desprenden; son la madera, los barnices y pinturas y algunos adhesivos y consolidantes los que, en algún momento, pueden emitir ácidos orgánicos que pueden producir corrosión en los metales. Es en lugares herméticos o parcialmelte herméticos, como vitrinas o atmosferas de interior, donde los niveles alcanzan valores elevados, llegando a ser altamente perjudiciales para un gran número de materiales, siendo el plomo especialmente sensible a ellos (Cano, y Bastidas, 2006: 128-147).

Los ácidos orgánicos, en particular el ácido acético, lo encontramos en los ambientes contaminados de las vitrinas[5] (Lafuente, 2010), especialmente aquéllas construidas con madera, siliconas, pinturas, barnices, adhesivos y otros materiales orgánicos de origen celulósico, como terciopelos, cartones y telas, que en algunos casos han estado directamente en contacto con las piezas (Dupont, y Tétreault, 2000). La influencia del ácido acético en fase vapor puede provocar una oxidación del material, desarrollando acetato de plomo y trihidrato de plomo muy soluble en agua ($(C_2H_3O_2)2Pb$).

Por lo tanto, si unimos la composición y estructura del metal a las condiciones ambientales de HR alta, las concentraciones elevadas de ácidos orgánicos, los contaminantes atmosféricos y las consecuencias de las antiguas intervenciones, obtendremos una combinación de agentes deteriorantes potencialmente destructivos para la conservación de las piezas metálicas.

Precisamente por el delicado estado de su conservación y por las dudas de autentificación de uno de ellos, el estudio realizado ha centrado su atención en los únicos tres plomos escritos que pertenecen a los hallazgos recogidos en las excavaciones arqueológicas del Tossal de Sant Miquel de Llíria (Valencia), uno de los yacimientos más relevantes de la cultura ibérica (siglo IV-II a. C.) y que pertenecen a los fondos del Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 3. Lámina de plomo del yacimiento de Orleyl de la Vall d'Uixó. Siglo IV a. C. Fotografía: Trinidad Pasíes Oviedo. Museo Arqueológico de Burriana.

Las tres láminas de plomo a pesar de tener muchas similitudes, las características de los hallazgos y las vicisitudes históricas que independientemente han sufrido tras su descubrimiento, les han supuesto unas diferencias considerables que analizaremos a continuación. Afortunadamente, gracias a las memorias de excavación de las campañas llevadas a cabo por el Servicio de Investigación Prehistórica (SIP), a las publicaciones del mismo servicio y a la labor de cuántos han trabajado en él, conocemos con precisión las circunstancias en las que los materiales fueron exhumados; la recopilación de la documentación existente sobre las láminas de plomo del Tossal de Sant Miquel ha sido parte fundamental ya que la contextualización de las piezas ha resultado esencial para poder entender algunos de los factores que han determinado el estado de conservación de las mismas.

Desde que fueron descubiertos en 1940 y 1995 respectivamente los plomos del Tossal de Sant Miquel, varias han sido las noticias que sobre los mismos se han escrito, unas veces con cierta amplitud, otras en publicaciones de contenido más general, pero en ningún caso se ha hecho un detallado estudio desde el punto de vista de su conservación, posibles causas de deterioro, caracterización de materiales originales ni, por supuesto, de la autentificación de uno de ellos.

[5] DEA: *La contaminación por ácidos orgánicos en museos y exposiciones. Estudio, análisis y efectos sobre el patrimonio cultural metálico*, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.

Comenzaremos por referirnos a los dos primeros plomos hallados juntos en la campaña de excavación de 1940 (fig. 4). Ambos fueron hallados conjuntamente uno dentro del otro, como se expresa con todo detalle en el diario de excavación de la campaña de aquel año[6].

También se nos indica en este documento que la rigidez debida a la concreción que los envolvía dificultó el proceso de desplegado, que no se pudo conseguir sin roturas. De hecho, en el relato nos advierte cómo en una primera intervención sobre la lámina hallada en el interior, realizada tras su hallazgo para intentar abrirlo, se produjeron los primeros desgastes en la pieza, lo que inevitablemente perjudicó a lo largo de los años su ya delicado estado de conservación (fig. 5).

Todas las referencias escritas existentes, aunque de forma breve, nos dan algunas pistas sobre la trayectoria y vicisitudes que sufrieron las piezas desde el momento de su descubrimiento, quedando confirmadas y ampliadas por las fuentes orales, gracias a las cuales sabemos con certeza que las láminas escritas se exhibieron en los diversos emplazamientos del Museo de Prehistoria de Valencia[7] prácticamente desde su hallazgo.

Por otra parte, el descubrimiento del tercer plomo escrito del Tossal de Sant Miquel, al que nos referimos en este estudio, se relata en la memoria de los trabajos realizados en el mismo yacimiento en el año 1997; a pesar de que las circunstancias del hallazgo no fueron las habituales, la lámina de plomo no fue considerada en un primer momento como falsa, de hecho, el descubrimiento de un nuevo plomo escrito despertó obviamente mucho entusiasmo en el Servicio de Investigación Prehistórica de Valencia y, en general, en todos los profesionales dedicados al estudio del mundo ibérico. Sin embargo, las sospechas aparecieron cuando se procedió a desenrollarla y a limpiar la superficie de concreción; se trataba en efecto de una lámina de plomo escrita con epigrafía ibérica pero, a diferencia de las demás, contenía un dibujo inciso en su parte central donde se representa un ave sobre el lomo de un caballo, ambos de perfil (fig. 6). Fue entonces cuando los estudios se centraron en intentar determinar la autenticidad del material a través del examen de varios expertos en epigrafía ibérica y de diversos arqueólogos que observaron el plomo exhaustivamente, pero en ningún caso se obtuvieron resultados concluyentes.

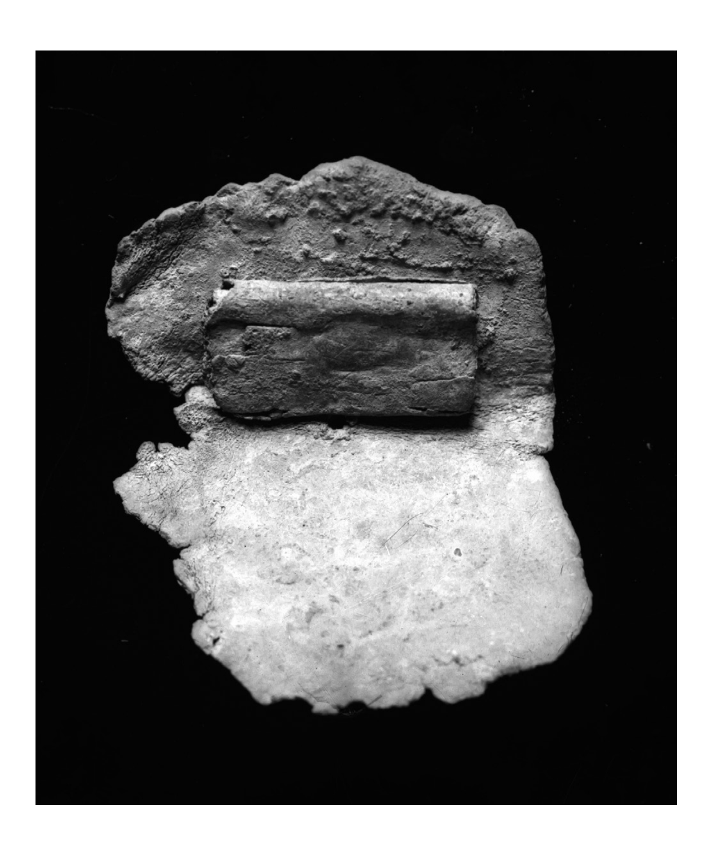


Figura 4. Fotografía de los plomos A y B días después del hallazgo. Fotografía: Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.

Para facilitar la identificación de las tres piezas a lo largo de este trabajo las denominaremos A, B y C respectivamente, siendo A la lámina de plomo con n.º de catálogo 13.408 (fig. 7), que a modo de estuche envolvía en el momento del hallazgo a la lámina de plomo B, n.º de catálogo 13.409 (fig. 8), como sabemos ambas encontradas en Llíria en el año 1940. La lámina de plomo C, sin número de catálogo en la actualidad, corresponde a la que apareció en 1997 en el mismo yacimiento. Las tres láminas están escritas pero esta última, a diferencia de las demás, como se ha citado anteriormente, contiene un dibujo inciso (fig. 9).

Los estudios realizados sobre los diversos aspectos estéticos y formales de la lámina, como han sido las similitudes iconográficas con otros materiales arqueológicos, el trazo de la incisión, la epigrafía y tamaño

---

[6] Diario de excavaciones, Cerro de San Miguel. n.º 43, del 2 al 15 de septiembre de 1940 y 20 y 23 de octubre del mismo año.

[7] El Museo de Prehistoria ha tenido tres sedes desde su creación en 1927; la primera de ellas fue el Palacio de la Generalitat hasta que se traslada al Palacio de Baylía. Posteriormente la colección se ubicará en el edificio de la antigua Casa Beneficencia, donde se conserva actualmente.



Figura 5. Detalle lámina de plomo B, n.º catálogo 13.409 del Tossal de Sant Miquel de Lliria, siglo IV-II a. C. Fotografía: Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 7. Lámina de plomo A del Tossal de Sant Miquel de Llíria, n.º catálogo 13.408, siglo IV-II a. C. Fotografía: Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 6. Lámina de plomo C del Tossal de Sant Miquel de Llíria, sin catalogar, siglo IV-II a. C. Fotografía: Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 8. Lámina de plomo escrita del Tossal de Sant Miquel de Llíria, n.º catálogo 13.409, siglo IV-II a. C. Fotografía: Archivo SIP del Museo de Prehistoria de Valencia.

de la misma…, ha denotado las diferencias considerables con el resto de piezas que contienen epigrafía ibérica.

En cualquier caso se ha podido comprobar que este tipo de representaciones eran habituales dentro de la iconografía popular y aunque no se hayan descubierto en piezas realizadas sobre plomo, lo cierto es que se trata de dibujos que bien podríamos contextualizar dentro de diversos periodos históricos, entre ellos la cultura ibérica. Otra cuestión es el tipo o calidad de la representación que observamos en esta lámina, quizás alejada de los modelos más habituales y que, sin duda, ha sido otro de los aspectos tomados en consideración a la hora de valorar su autenticidad.

Como hemos apuntado, las láminas de plomo escritas con epigrafía ibérica han sido y siguen siendo objeto de numerosas falsificaciones en la Comunidad Valenciana, especialmente desde la década de los ochenta y de los noventa. En general, pocas son las noticias que encontramos sobre la procedencia de muchas de estas piezas falsas pero documentos pertenecientes al Archivo del Museo Arqueológico de Burriana nos han facilitado una valiosa información acerca del mercado de las falsificaciones, muy prolífero a principio de los años noventa, quedando constatada la actividad falsificadora de muchos plo-



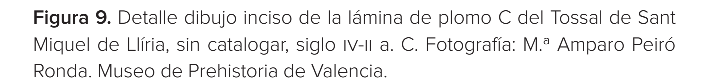


Figura 9. Detalle dibujo inciso de la lámina de plomo C del Tossal de Sant Miquel de Llíria, sin catalogar, siglo IV-II a. C. Fotografía: M.ª Amparo Peiró Ronda. Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 10. Detalle papel de reintegración lámina B número de catálogo 13.409 del Tossal de Sant Miquel de Lliria, siglo IV-II a. C. Fotografía: M.ª Amparo Peiró Ronda. Museo de Prehistoria de Valencia.

mos escritos en las provincias de Castellón y Valencia, gracias a los testigos visibles de numerosas piezas que se encuentran en las colecciones de diversos museos, llegando incluso a apuntar que se trate de falsificaciones realizadas por la misma persona. En algunos casos suelen ser fáciles de identificar bajo la simple mirada de profesionales expertos en el tema. Sin embargo, no siempre la valoración es así de sencilla; y en el caso que nos ocupa, las dudas son más que razonables y sólo los estudios de especialistas en epigrafía y los análisis químicos pueden despejar las incógnitas que lo rodean.

Poca es la información y documentación que se conserva sobre las restauraciones llevadas a cabo a las láminas del Tossal de Sant Miquel, pues evidentemente no era norma habitual reflejar los procesos en fichas de restauración; los tratamientos se transmitían básicamente de forma oral entre los distintos relevos generacionales y se completaban con el interés personal por ampliar conocimientos a través de la lectura de diversos manuales básicos (Plenderleith, 1967; Mourey, 1983). El ácido clorhídrico era el recurso habitual empleado en piezas cerámicas para la eliminación de las costras de carbonatos y no sería extraño que también fuese utilizado para la limpieza de otros materiales, como el plomo. También sabemos que, en aquel entonces, hasta que pudieron disponer de un pegamento de uso comercial, los adhesivos los fabricaban disolviendo en acetona los negativos fotográficos inservibles de nitrato de celulosa, consiguiendo así un fluido transparente que podían utilizar como consolidante y como adhesivo en las reconstrucciones de las piezas y como película protectora; aunque también resultaba habitual la aplicación de parafinas o ceras calientes, que eran otros de los materiales utilizados habitualmente como protectivos en numerosas piezas metálicas.

La aplicación de esta película protectora no debió ser algo excepcional, ya que encontramos el mismo tratamiento en un plomo escrito del yacimiento de La Bastida de Les Alcusses de Moixent, conservado igualmente en los fondos del Museo de Prehistoria. Los datos acerca del proceso de restauración realizado sobre el plomo C nos han sido facilitados por Inocencio Sarrión, que era restaurador del Museo de Prehistoria en el momento de su hallazgo, en 1997. Sabemos que la lámina fue llevada al laboratorio de restauración y allí fue desenrollada aplicándole calor mediante una leister[8]. Una vez aplanada, se pasó a la limpieza de la misma para intentar vislumbrar lo que escondía tras la capa de concreción superficial. El restaurador vagamente recordaba los tratamientos empleados en la limpieza, pero sí que efectuó varias pruebas con diferentes productos químicos y disolventes[9], que no resultaron concluyentes, por lo que básicamente se emplearon medios mecánicos que facilitaron la lectura de los signos epigráficos y del

---

[8] Instrumental especializado de emisión de aire caliente.

[9] Uno de los sistemas de limpieza más utilizado en las últimas décadas del siglo pasado para eliminar carbonatos de plomo era el método Caley, basado en la utilización ácido clorhídrico y acetato de amonio (Ramos, 1980: 189).

dibujo que se representaba en el centro de la lámina. Lo que no sabemos a ciencia cierta es si, como era habitual en aquel entonces, sería aplicada alguna protección final de cera o parafina.

Para el proceso científico de análisis se han recopilado muestras de las piezas motivo del estudio y del material de referencia bajo el microscopio estereoscópico, tratando de utilizar técnicas poco invasivas que supusieran la mínima alteración o merma en las piezas, utilizando como muestras, de forma sistemática, fragmentos desprendidos de las mismas que se encontraban en los soportes o las cajas donde se almacenaban. De las 19 piezas muestreadas, 17 pertenecen a los fondos del Museo de Prehistoria de Valencia y solo dos a otras instituciones, el Museo Arqueológico de Burriana y la colección museográfica de Moncada. Las técnicas electroquímicas utilizadas han permitido, por otra parte, obtener información analítica a partir de un simple contacto de una barra de grafito con la superficie de la pieza, lo que supone una transferencia de material del orden del nanogramo. Con la técnica de la espectrometría infrarroja ATR-FTIR se ha analizado el papel de reintegración (fig. 10) y la película protectora de la lámina de plomo B del Tossal de Sant Miquel para determinar qué tipo de consolidante fue aplicado en la intervención efectuada en los años cuarenta (fig. 11), con la finalidad de conocer si dicha restauración ha contribuido al actual estado de conservación de la pieza. También se ha analizado mediante este sistema la concreción del plomo C, para comprobar si existen compuestos orgánicos en la misma y confirmar la presencia de una pátina artificial.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía FTIR en la lámina protectora y el papel de reintegración de la pieza B, confirman que se trata de nitrato de celulosa y celulosa respectivamente; estos materiales, con toda probabilidad, han contribuído notablemente a empeorar su estado de conservación. El nitrato de celulosa puede emitir bajas concentraciones de ácido que pueden ser suficientes para afectar a la pieza. El papel de celulosa utilizado para reintegrar los faltantes de los bordes de la lámina, presenta un aspecto amarillento que evidencia que ha experimentado procesos oxidativos a pesar de estar prácticamente recubierto de adhesivo.

En cuanto a la concreción analizada en la muestra de la lámina C (fig. 12), básicamente se confirma que hay un aglutinante orgánico de tipo aceite secante (probablemente mezclado con una parafina) además



Figura 11. Detalle de la película de protección lámina B número de catálogo 13.409 del Tossal de Sant Miquel de Lliria, siglo IV-II a. C. Fotografía: M.ª Amparo Peiró Ronda. Museo de Prehistoria de Valencia.



Figura 12. Detalle concreción lámina de plomo C del Tossal de Sant Miquel de Llíria, sin catalogar, siglo IV-II a. C. Fotografía: M.ª Amparo Peiró Ronda. Museo de Prehistoria de Valencia.

de los aluminosilicatos y silicatos de hierro y magnesio y calcita, por lo que la hipótesis de la pátina intencionada podría quedar confirmada con este análisis (gráfico 1).

Para el análisis de las capas de corrosión se ha empleado el SEM-EDX. En el plomo A, el análisis global determina como especies aniónicas, carbonatos, cloruros (hidroxicloruros) y óxidos; y como especies catiónicas, plomo. En la lámina B, se identifican en el análisis global de la muestra carbonatos, óxidos e hidroxioxicloruros de plomo, y en el análisis puntual se determinan dos productos de corrosión, el PbO_2 y

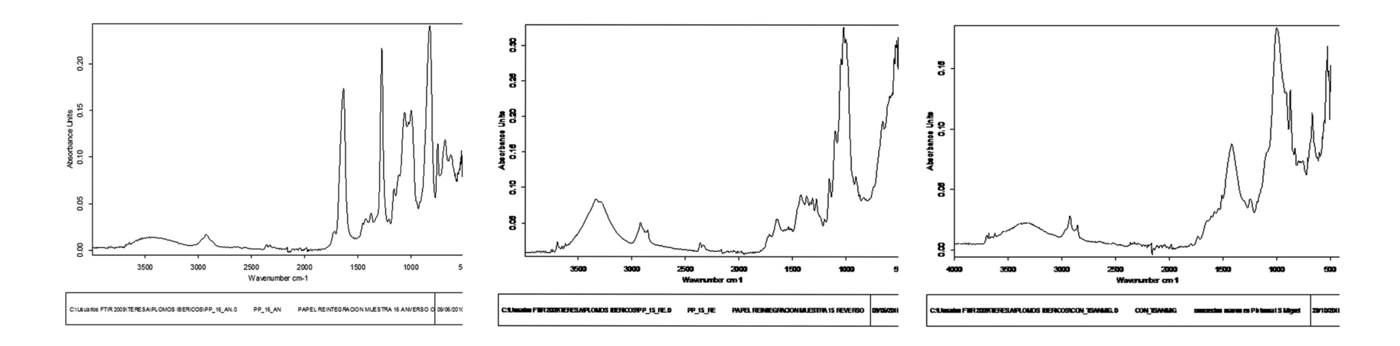


Gráfico 1. FTIR: papel de reintegración y de protección lámina B y concreción lamina C del Tossal de Sant Miquel.

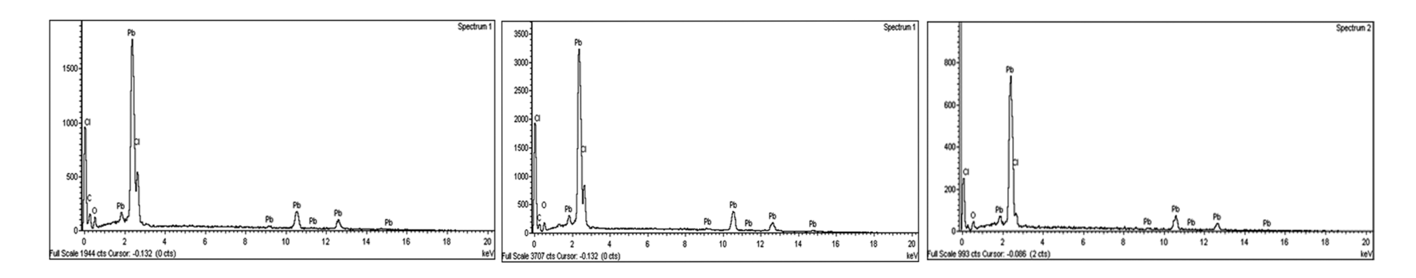


Gráfico 2. SEM: espectros láminas de plomo A,B y muestra de referencia de la Bastida de Les Alcusses de Moixent.

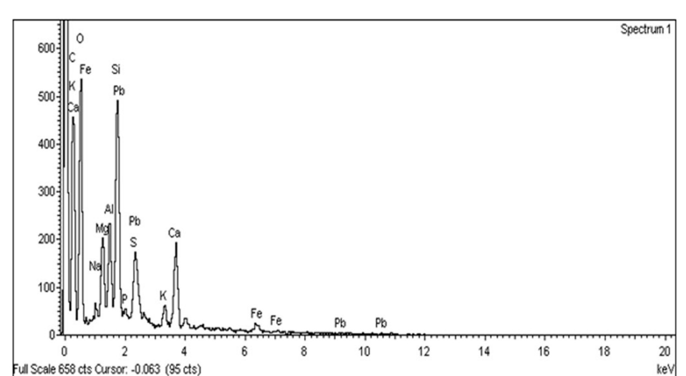
$PbCl_2$ (cotunnita). Los espectros nos muestran como las láminas A y B del Tossal de Sant Miguel de Llíria, coinciden en gran medida en los resultados, tanto en la composición elemental del plomo como en sus productos de corrosión, y si los comparamos con el espectro obtenido de la muestra de plomo de La Bastida de Les Alcusses, también los resultados presentan grandes paralelismos (gráfico 2).

Una notable diferencia la encontramos en la pieza C: el análisis global identifica como especies aniónicas, óxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos; y como catiónicas, sodio, potasio, magnesio, aluminio, plomo, calcio, titanio y hierro. Posiblemente, al no haber sido expuesta, no ha estado en contacto con los contaminantes ambientales expositivos de las salas del museo ni sometida a humedad relativa elevada, lo que explicaría la ausencia de cloruros de plomo en esta lámina a diferencia de las demás.

La composición elemental que se obtiene con el SEM-EDX indica que la pátina de color marrón parduzco está constituida mayoritariamente por silicatos y silicatos hidratados de magnesio y de aluminosilicatos de magnesio y hierro. El análisis puntual determina dos productos con la relación estequeométrica, $FeMg_4Si_4Al_2O_{18}$ y $MgSiO_5$, que pueden correlacionarse con: cordierita $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$, de origen volcánico y poco frecuente en la Comunidad Valenciana, y talco $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Estos materiales combinados se utilizan frecuentemente en joyería como abrasivos, lo que hace pensar que este objeto fue patinado artificialmente y, por tanto, que no es original. Para confirmar esta hipótesis se ha analizado la concreción con FTIR y los datos obtenidos nos confirman que se trata de aluminosilicatos de magnesio y hierro combinados con aceites secantes y parafina; esta última podría relacionarse con la cera de protección posiblemente empleada en la intervención efectuada tras su hallazgo.

Si los resultados los comparamos con las muestras obtenidas de una muestra de lámina de plomo falsa, donde el análisis global identifica como especies aniónicas, óxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y como catiónicas, sodio, potasio, magnesio, aluminio, plomo, calcio, titanio y hierro, encontramos elementos comunes en ambas piezas (gráfico 3).

Por otro lado, la voltamperometría de micropartículas (VMP) nos ha proporcionado una respuesta electroquímica de elevada sensibilidad que nos ha permitido obtener información sobre la composición



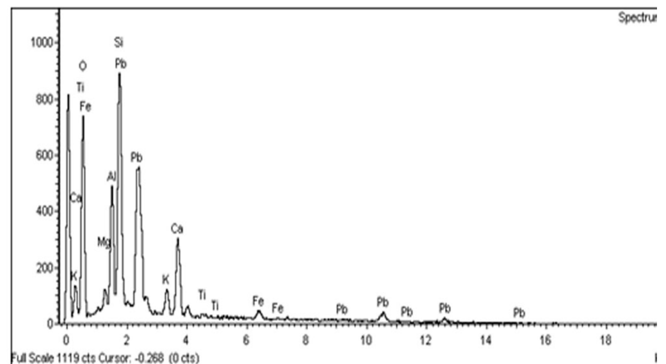


Gráfico 3. SEM: lámina de plomo C y muestra de referencia de un plomo falso.

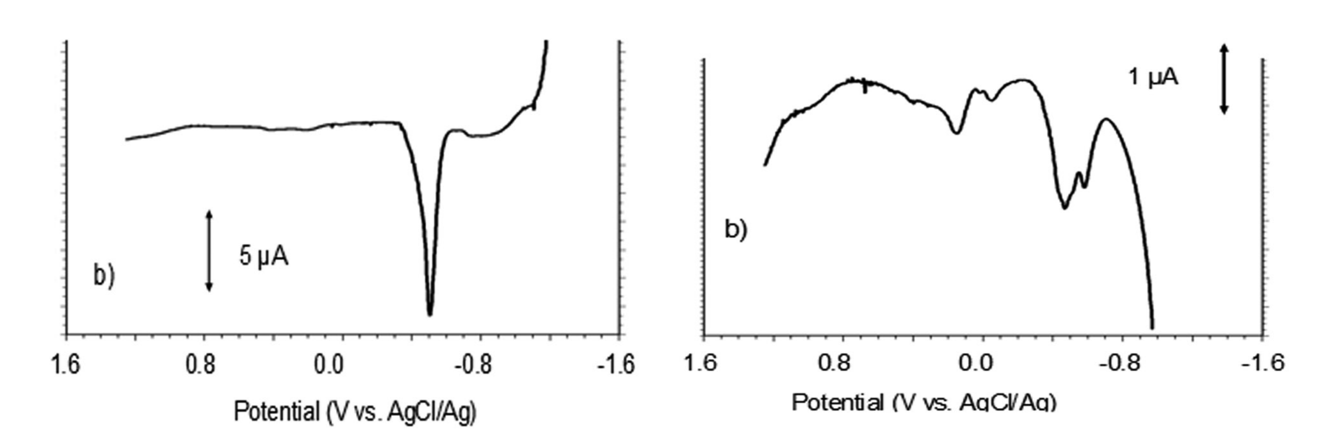


Gráfico 4. VPM: Redisolución anódica, Arsénico (As), antimonio (Sb), cobre (Cu), bismuto (Bi), plata (Ag), de una muestra de plomo falso y de una lámina C de Tossal de Sant Miquel.

química y mineralógica de micromuestras de materiles sólidos[10].

Para la identificación de los productos de corrosión de las piezas se ha empleado una metodología no invasiva empleando como electrodos barras de grafito pirolítico de diámetros 0,2 y 2 mm. Con objeto de minimizar el contacto con las piezas a estudiar, se ha utilizado una técnica *one touch* basada en la realización de una presión breve (5 s) continuada del electrodo de grafito sobre la muestra, lo que nos permite la sujeción mecánica de unos pocos nanogramos de la muestra y tras la inmersión en el correspondiente electrolito, obtener la respuesta voltamperométrica de la muestra.

El primer criterio de autentificación que manejamos es el de la presencia de As, Sb, Cu y/o Bi (eventualmente Ag, raramente porque se extraía mediante métodos de copelación), acompañando al Pb base.

La presencia de estos elementos se ha detectado mediante la voltamperometría de redisolución anódica (picos de *stripping*) El plomo actual, más refinado, no presenta estos picos de *stripping* de elementos-traza como podemos observar en los voltamperogramas de las muestras de los plomos falsos tomados como referencias.

Las muestras extraídas de los tres plomos del Tossal de Sant Miquel, cumplirían este criterio, mostrando picos de stripping de As, Sb y Cu solapados con los del Pb. Sin embargo, este criterio no permite aclarar las dudas sobre la posible falsificación ya que desde el punto de vista compositivo del metal sí que obser-

[10] En el Laboratorio de electroquímica del departamento de Química Analítica de la facultad de Químicas de Valencia bajo la supervisión de Antonio Domenech Carbó.



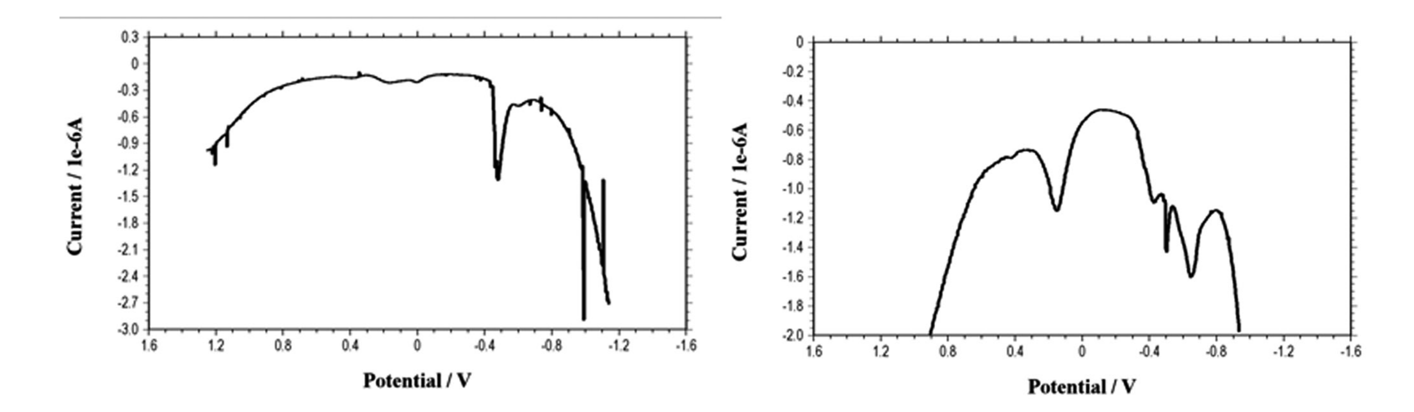


Gráfico 5. VPM: Potenciales en sentido negativo. Picos de reducción de los productos de corrosión.

vamos en los resultados de la electroquímica que el plomo C presenta componentes similares a los de las láminas A y B, e incluso a los procedentes de otros yacimientos (gráfico 4). En un primer lugar estos resultados nos llevaron a pensar que podía tratarse de un plomo auténtico, pero tras los resultados de las demás pruebas llevadas a cabo sobre los productos de corrosión y la concreción se plantea la posibilidad de que fuese una inscripción falsa realizada sobre una lámina de plomo de época ibérica reutilizada o reprocesada.

Como segundo criterio, en los voltamperogramas obtenidos por aplicación de un barrido de potenciales en sentido negativo se observan picos catódicos correspondientes a la reducción de los componentes de las pátinas y productos de alteración formados en la superficie de las muestras metálicas. El voltamperograma obtenido para la lámina C del Tossal de Sant Miquel no muestra ni el pico catódico hacia -0,72 V ni el pico de reducción de PbO_2 a +0,75 V, si bien sí que aparecen elementos-traza en la voltamperometría de redisolución anódica. Estos resultados nos ratifican la teoría de la falsificación a partir de una placa de plomo de procedencia arqueológica sometida a remodelación y posterior patinado artificial (gráfico 5).

Con esta metodología se pueden discriminar productos de corrosión del plomo y obtener señales específicas de piezas sometidas a una corrosión prolongada en el tiempo, proporcionando también criterios adicionales para la autentificación de las piezas. Aplicando esta técnica hemos obtenido voltamperogramas que muestran los picos de reducción de los productos de corrosión del plomo, y hemos podido constatar la similitud que presentan los picos obtenidos en el plomo C y en los plomos falsos de Castellón, en contraposición con los presentes en los demás plomos originales. Estos resultados reafirmarían la hipótesis de la falsificación, aunque existe una duda razonable basada en los resultados obtenidos con los voltamperogramas de la muestra de Pico de los Ajos, pieza, que ha sido recientemente restaurada, por lo que nos proporciona unos picos similares a los obtenidos con los plomos falsos, aunque se trate en este caso de una pieza original.

Aún así, el conjunto de resultados obtenidos con la espectrometría infrarroja podrían sustentar la teoría de la falsificación ya que apreciamos paralelismos existentes entre las especies catiónicas y aniónicas del plomo C del Tossal de Sant Miquel y algunos plomos falsos, sumados a los resultados obtenidos con el análisis con FTIR de la concreción del mismo, donde aparecen compuestos orgánicos, como aceites secantes y otras sustancias de origen dudoso, que bien podían tratarse de componentes de pátinas artificiales. A su vez, el estudio comparativo del dibujo del plomo C con las referencias iconográficas encontradas en otras piezas y en decoraciones pintadas de los vasos cerámicos pertenecientes al mismo yacimiento, nos refuerza la teoría de la falsificación, puesto que las diferencias son evidentes tanto en el estilo como en el tipo de diseño. En cualquier caso esta interpretación no supone una conclusión determinante, puesto que existen muchos más factores a tener en cuenta (escritura, análisis elemental del metal, etc.).

En definitiva, tras los resultados obtenidos en la voltamperometría, no podemos afirmar categórica-

mente que la lámina de plomo C sea falsa, puesto que los plomos sometidos a limpiezas químicas, que han eliminado completamente los productos de corrosión (ya sean o no estables) distorsionan los resultados. Queda abierto, por tanto, un estudio más en profundidad, a partir de muestras en las que conozcamos con certeza los tratamientos realizados con anterioridad.

Hemos podido constatar que usando la metodología de lápiz de grafito en la técnica electroquímica aplicada para el estudio de objetos arqueológicos de plomo se puede realizar un análisis esencialmente no destructivo y bajo condiciones óptimas, los picos de la disolución oxidativa de los oligoelementos del plomo (antimonio, arsénico, bismuto, cobre) se pueden tomar como una firma que caracteriza, en cierta medida, la procedencia del metal, y su presencia puede ser utilizada como un indicador de autenticidad de la piezas, ya que tales picos están ausentes en plomo contemporáneo (refinado), complementando así las técnicas existentes para la autentificación de metal arqueológico.

Por último, sin lugar a dudas, las piezas precisan de un tratamiento de conservación y restauración, que elimine las antiguas intervenciones y los productos de corrosión inestables. Hoy en día existen algunos laboratorios que realizan investigaciones, con óptimos resultados en plomos escritos (Barrio *et al., 2005)*, que aportan nuevas esperanzas a los graves problemas de conservación que sufren este tipo de materiales. Estas experiencias sirven para estimular una sensibilidad manifiesta hacia este campo de la conservación y restauración, y nos animan a seguir trabajando en esta dirección con la finalidad de salvaguardar parte nuestro patrimonio histórico a las generaciones futuras.

Bibliografía

Barrio, J.; Arroyo, M.; Cano, E.; Bastidas, J. M., y Pardo, A. I. (2005): «Investigación sobre el proceso de estabilización y limpieza por reducción potenciostática de un plomo epigráfico romano». *Actas del II Congreso del GEIIC, Investigación en Conservación y Restauración (Barcelona, 9 - 11 de noviembre de 2005)*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya.

Beltrán, A., y Tovar, A. (1982): *Bronce con alfabeto ibérico de Botorrita. Contrebia Belaisca (Botorrita, Zaragoza)*. Zaragoza: Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Facultad de Filosofía y Letras. Universidad de Zaragoza.

Bonet, Helena (1995): *El Tossal de Sant Miquel de Llíria. La antigua Edeta y su territorio*. Valencia: Servicio de Investigación Prehistórica de la Diputación.

Bonet, H.; De Pedro, M. J.; Sánchez, A., y Ferrer, C. (eds.) (1996): *Arqueología en blanco y negro. La labor del SIP 1927-1950*. Valencia: Diputación de Valencia.

Borrós Gómez, S.; Robbiola, L.; Esteve, J.; Pugès, M., y Alcayde, M. J. (2005): «Reducción mediante plasma frio de hidrogeno en un protocolo de restauración conservación de objetos metálicos de interés arqueológico». *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, vol. 62, n.º 519, pp. 513-519.

Calvo, Ana (1997): *Conservación y Restauración: Materiales, Técnicas y Procedimientos: de la A a La Z*. Barcelona: Ediciones del Serbal.

Cano, E., y Bastidas, J. M. (2006): «Conservación preventiva de metales en interiores: control de la contaminación por ácidos orgánicos». *Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio. Serie: Tecnología y conservación del Patrimonio Arqueológico I*. Edición de Joaquín Barrio. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, pp. 129-147.

Degrigny, C., y Le Gall, R. (1999): «Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation». *Studies in Conservation*, vol. 44, n.º 3, pp. 157-159.

Doménech, Antonio (ed.) (2010): «Electrochemistry for Conservation Science». *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, n.º 3, pp. 349-351.

Doménech, A.; Doménech, M. T., y Costa, V. (2009): *Electrochemical methods for archaeometry, conservation and restoration*. Berlin: Springer.

Doménech, A.; Doménech, M. T., y Peiró, M. A. (2011): «Electrochemistry and authentication of archaeological lead using voltammetry of microparticles: application to the Tossal de Sant Miquel iberian plate». *Archaeometry*, vol. 53, n.º 6, pp. 1193-1211. (DOI: 10.1111/j.1475-4754.2011.00608.x).

— (2011): «Dating archeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles». *Analytical Chemistry*, vol. 83, n.º 14, pp. 5639–5644. (DOI: 10.1021/ac200731q).

Doménech, A.; Doménech, M. T.; Peiró, M. A., y Osete, L. (2011): «One-Touch Voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead». *Electroanalysis*, vol. 23, n.º 6, pp. 1391-1400. (DOI: 10.1002/elan.201000739).

Dupont, A. L., y Tétreault, J. (2000): «Cellulose degradation in an acetic acid environment». *Studies in Conservation*, vol. 45, pp. 201-210.

Fletcher Valls, Domingo (1974): «Orleyl 1, Orleyl 11, plomos de Vall d'Uxo». *Anejo de Archivo Español de Arqueología*, n.º 7, p. 121.

Guardia, Antonio de la (2010): *Hispania pergamino de la sabiduría de Atapuerca a Atajate*. Traducciones de la escritura ibérica. Valencia: Instituto de Estudios Modernistas.

Lafuente, Diana (2010): *La contaminación por ácidos orgánicos en museos y exposiciones. Estudio, análisis y efectos sobre el patrimonio cultural metálico*. Memoria de DEA. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.

Morell i Cortés, N. (2009): *La metallurgia del plom durant el periode ibèric: treball i ús del plom entre els íbers del nord*. Tesis doctoral dirigida por Carme Belarte. Tarragona: Universitat Rovira i Virgili.

Mourey, William (1983): *La conservation des antiquités metalliqués. De la fouille au museé*. Draguignan: L.C.R.R.A.

Plenderleith, Harold S. (1967): «La conservación de antigüedades y obras de arte». Madrid: Instituto Central de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Arqueología y Etnología, Dirección General de BB. AA.

Ramos Fernández, Rafael (2002): *Arqueología. Métodos y Técnicas*. Barcelona: Bellaterra.

Sastri, V. S.; Ghali, E., y Elboujdaini, M. (2007): *Corrosion, Prevention and Protection*. Chichester: Wiley.

Selwyn, Lindsay (2004): *Métaux et Corrosion*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, pp. 127-136.

Serrano, Jesús (2005): «Restauración de un sarcófago romano de plomo del Museo Arqueológico y etnológico de Córdoba». *Mus-a, revista de los Museos de Andalucía, Museos y nuevas tecnologías*, n.º 5. Junta de Andalucía, Dirección General de Museos, pp. 112 -117.

Scholz, F., y Meyer, B. (1998): «Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces». *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, vol. 20, pp. 1-86.

Untermann, Jürgen (2001): *Die vorromischen Sprachen der iberischen Halbinsel: Wegw und Aporien bei ihrer Entzifferung*. Sttutgard: Verlag West-Deutscher.

Vaillant, M.; Doménech, M. T., y Valentín, N. (2003): *Una mirada hacia la conservación preventiva del patrimonio cultural*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicaciones.

Volfovsky, Claude (ed.) (2001): *La conservation des métaux*. Paris: CNRS Editions.

Estudio de plata Ruolz mediante espectroscopía láser

Pilar Ortiz Calderón
Universidad Pablo de Olavide (UPO), Departamento. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Sevilla
mportcal@upo.es

Vanessa Antunez, Rocío Ortiz, José María Martín
Universidad Pablo de Olavide (UPO), Departamento. de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Sevilla

María Auxiliadora Gómez-Morón
Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), Sevilla

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz

Ignacio López, Víctor Piñón, M.ª Paz Mateo, Ginés Nicolás
Universidad de A Coruña, Laboratorio de Aplicaciones Láser, Ferrol, La Coruña

Resumen

La plata Ruolz es una metodología basada en la aplicación de un sistema electrolítico sobre piezas talladas de metal, para obtener una capa de plata por electrodeposición similar en aspecto a la platería de ley original. Esta tecnología patentada por Henri de Ruolz en 1838, fue adquirida por Francesc Isaura para España en 1848. Estas piezas revolucionaron la industria de la plata al abaratar costes, por lo que se extendió su uso entre las piezas cotidianas de la burguesía así como para obras de valor religioso.

El objetivo de este trabajo ha sido aplicar la espectroscopía láser al estudio de una pieza de plata Ruolz de orfebrería religiosa del siglo XIX y evaluar su capacidad analítica frente a técnicas convencionales de caracterización como la microscopía óptica o electrónica. Mediante este método, las piezas pueden ser analizadas *in situ* y sin necesidad de efectuar cualquier preparación previa.

Palabras clave

Plata Ruolz, espectroscopía láser, perfiles químicos en profundidad.

Abstract

Ruolz Silver is a methodology based on an electrolyte system that is applyed over carved metal pieces, in order to obtain a silver layer by electro-deposition similar in appearance to the original sterling silver. This technology was patented by Henri de Ruolz in 1838, and acquired by Francesc Isaura for Spain in 1848.

These pieces changed the silver industry due to lower costs, and it use was spreaded among the bourgeoisie for daily pieces and also for religious artifacts.

The aim of this research was the application of laser spectroscopy to the study of a Ruolz piece from 19th century in order to assess their analytical capability versus conventional characterization techniques such as optical or electronic microscopies. This methodology allows analyze metal pieces without sampling neither preparation.

Keywords

Ruolz Silver, laser spectroscopy, chemical depth profiles.

Introducción

La espectroscopía láser basada en la ablación de materia (LIBS, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) es una técnica que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de obras de arte y monumentos (Colao *et al.* 2010; Ortiz *et al.*, 2010 a y b; Ctvrtnickova *et al.*, 2009; Mateo, Ctvrtnickova y Nicolas, 2009; Mateo *et al.*, 2009; Fotakis *et al.*, 2007; Lazic *et al.*, 2004) en función de la emisión atómica que se produce en la pluma de ablación generada por el impacto de un pulso de haz láser de elevada intensidad.

Esta metodología proporciona resultados cualitativos y semi-cuantitativos prácticamente de forma instantánea, sin necesidad de preparar la muestra y con una afección mínima para la obra. Su simplicidad y velocidad permiten el análisis de un número elevado de muestra en un corto periodo de tiempo, así como estudiar un mayor número de zonas en una pieza sin toma de muestra.

La espectroscopía láser ha sido aplicada al estudio analítico de obras metálicas (Melessanaki *et al.*, 2002; Giacomo, 2005; ORTIZ *et al.*, 2010b) así como al control de la limpieza de las piezas (Golovlev, 2003; MaravelakI *et al.*, 1996).

En este trabajo, se ha estudiado una muestra de plata Ruolz perteneciente al palio procesional encargado por la Hermandad de la Macarena a la Casa Isaura en 1871. El palio procesional fabricado en 1871 en Barcelona se estrenó en la madrugada del viernes de la Semana Santa de Sevilla de 1872. La hermandad de la Macarena abandonó su uso procesional en 1890, cediendo en 1984 el paso a la Hermandad de los Gitanos de Sevilla para que procesionara la Virgen de las Angustias. El palio fue utilizado por esta hermandad hasta 1916 y después pasaría a la Hermandad del Santo Entierro de Alcalá del Río (Sevilla) para la Virgen de los Dolores (posiblemente hasta 1895). Finalmente varios elementos del techo de palio y las bambalinas pasaron a la Hermandad de la Virgen del Mayor Dolor de Aracena (Huelva), mientras que los varales fueron vendidos por separado (Pérez del Campo *et al.*, 2009).

La plata Ruolz es una metodología basada en la aplicación de un sistema electrolítico sobre piezas talladas de metal, para obtener una capa de plata por electro-deposición similar en aspecto a la platería de ley original. Esta tecnología patentada por Henri de Ruolz en 1838, fue adquirida por Francesc Isaura para España en 1848. Estas piezas revolucionaron la industria de la plata al abaratar costes, por lo que se extendió su uso entre las piezas cotidianas de la burguesía, así como para obras de valor religioso (Pérez del Campo *et al.*, 2009). La obra objeto de este estudio está formada por piezas de latón troqueladas y con estampación, que fueron posteriormente sometidas a electrolisis para depositar una fina capa de plata superficial, con lo que se conseguía un aspecto plateado y se abarataban los costes de la obra (fig.1).

Durante el proceso de restauración del palio de la Hermandad de la Virgen del Mayor Dolor de Aracena (Huelva) en el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), se ha estudiado el empleo de la espectroscopía láser al estudio de obras históricas

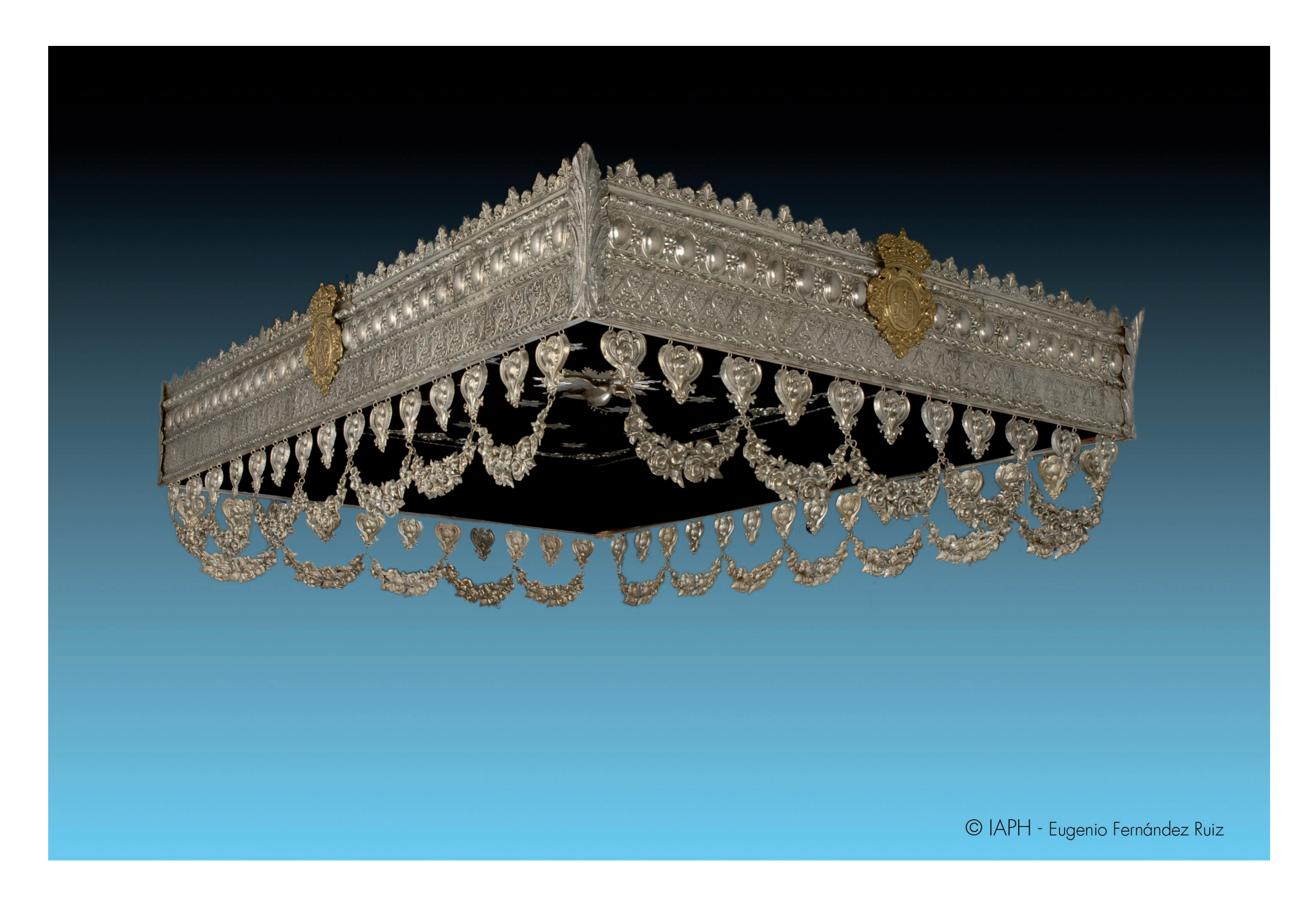


Figura 1. Imagen general del palio de la Hermandad de la Vera-Cruz de Aracena, Huelva. Fotografía: Eugenio Fernández. IAPH..

metálicas, dentro del proyecto de investigación de técnicas no destructivas aplicadas al estudio y diagnóstico del Patrimonio Andaluz dirigido por el IAPH.

En concreto, este trabajo corresponde a una pieza original sin intervención, con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante espectroscopía láser en relación a las técnicas metalográficas y microscopía electrónica.

Metodología

Para el estudio de la pieza se ha utilizado un equipo LIBS (fig. 2), dotado con un láser de Nd:YAG emitiendo a 532 nm, lente de enfoque de 300 mm de distancia focal, un sistema de posicionmiento para muestras, un dispositivo que recoge la señal de la pluma de ablación, una fibra óptica y un espectrógrafo acoplado a un detector ICCD intensificado.

La identificación de la plata se ha logrado mediante la detección de las siguientes longitudes de onda: 328,07 nm, 338,32 nm, 520,91 nm y 546,55 nm, mientras que para la matriz de latón se han utilizado las líneas de cobre y zinc.

Para el estudio metalográfico, se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de energía dispersiva (EDX). Los correspondientes estudios de microscopía se han realizado en un microscopio QUANTA 200 de Philips, con filamento de emisión termoiónica y acoplado a un sistema de microanálisis Phoenix.

La estructura metalográfica ha sido determinada en probetas modelos, para elegir el método más adecuado, que consiste en la aplicación de disoluciones de persulfato amónico acuoso, peróxido de

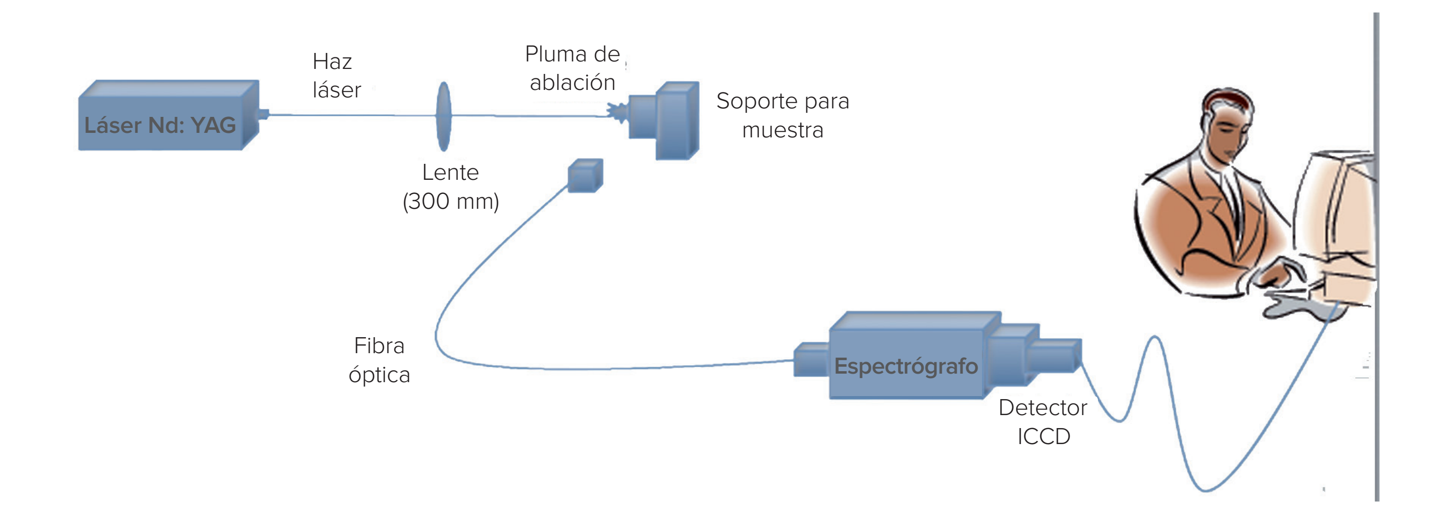


Figura 2. Esquema del equipo LIBS utilizado en el estudio de Plata Ruolz.

hidrógeno-amoniaco, cloruro férrico acuoso, cloruro férrico alcohólico, cloruro férrico en glicerol, disolución saturada de óxido de cromo (VI) y ferricianida potásica. Puesto que la película existente es de plata, se han ensayado disoluciones de tiourea acidificada, peróxido de hidrógeno-amoniaco, persulfato de amonio con cianuro de potasio o dicromato potásico acidificado. Sin embargo, el pequeño espesor de las películas de plata (0,5-1 µm) no ha permitido obtener resultados visibles.

Resultados

Este trabajo se centra en el estudio de una pieza original del techo de palio por espectroscopía láser y su comparación con los resultados de SEM-EDX obtenidos en piezas similares del palio por Bethencourt, y Gómez (2010).

La muestra (fig. 3) con un espesor promedio de 0,50 mm, presenta un aspecto bastante homogéneo con un color plateado brillante en la cara vista y



Figura 3. Imagen general de la pieza sometida a estudio.

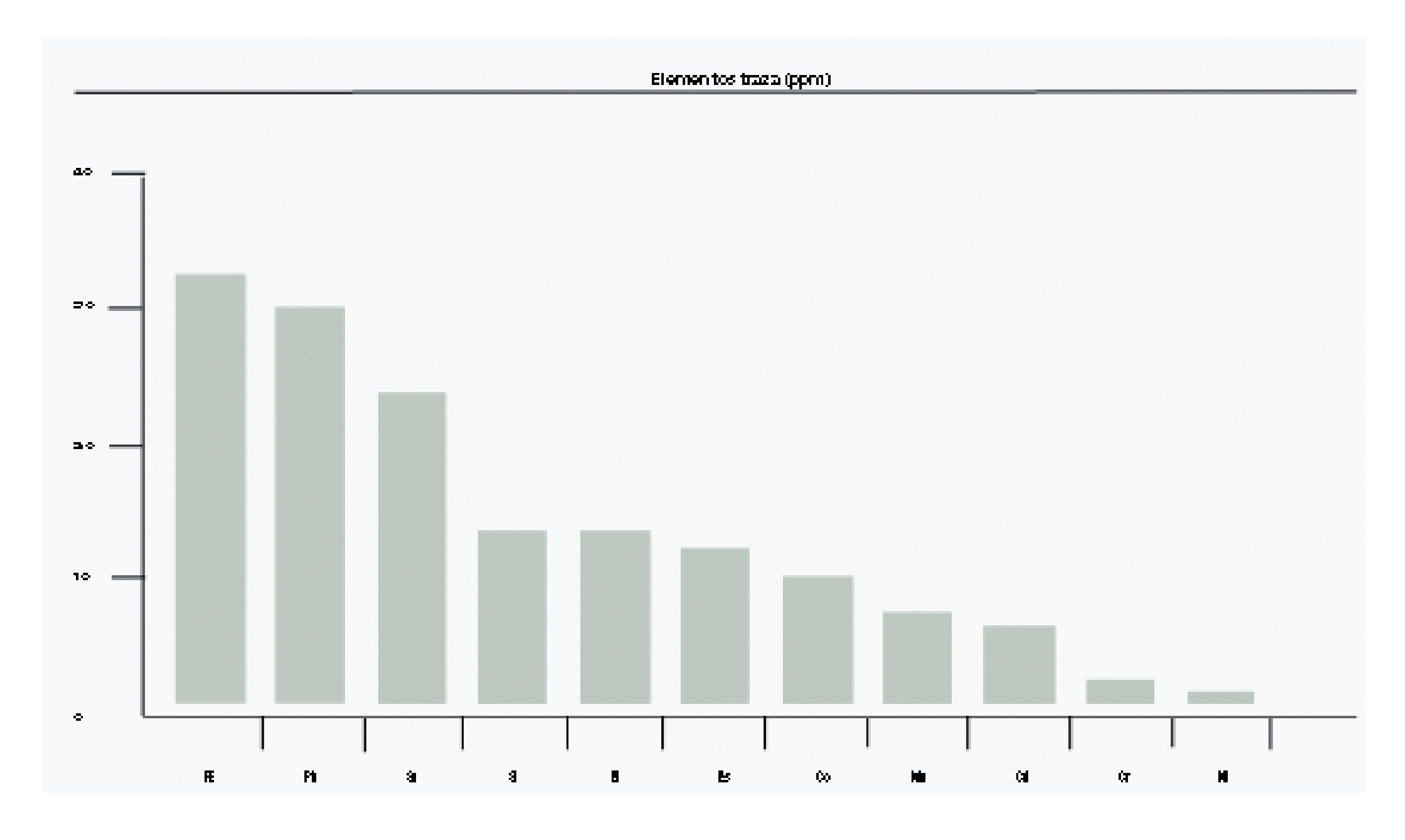


Figura 4. Contenido en elementos traza del latón de la pieza original.

plateado mate en la cara posterior. En los bordes, se aprecian zonas donde permanecen restos de lámina plateada, y zonas donde el metal base está descubierto. El estado general de conservación de la muestra es bueno pese a la presencia de zonas muy concretas de productos de corrosión de color verdeazulado y blanco.

Tabla 1
Lista de los principales elementos, sus estados de ionización y líneas detectadas por LIBS en la pieza

Elemento	Estado	Longitud de Onda (nm)
Al	**I**	308,22; 309,27; 394,40; 396,15
Si	**I**	251,61; 288,16
Fe	**I**	273,97
Pb	**I**	405,8

Los resultados del análisis elemental de una pieza original del palio muestran la presencia de latón 60Cu-40Zn, con trazas de otros elementos, siendo los más abundantes hierro, plomo y estaño (fig. 4).

La mayoría de estos elementos también han sido detectados mediante LIBS como se indica en la tabla 1.

Se han realizado 8 series estratigráficas en el envés y 3 en la cara delantera de la muestra, obteniéndose en ambos casos resultados similares.

Mediante LIBS se detecta la presencia de plata corroborada por las líneas espectrales antes mencionadas, aunque la línea a 328,32 nm no se ha tenido en cuenta en el estudio porque se solapa con una línea del cobre. A diferencia de los resultados de Bethencourt y Gómez (2010), mediante esta técnica se detecta plata en la muestra en el primer pulso láser, tanto en la cara vista (fig. 5) como en el envés de la pieza troquelada (fig. 6).

La técnica LIBS nos permite trabajar en profundidad, es decir, a medida que profundizamos en la muestra con la aplicación de nuevos pulsos láser, tanto en la cara delantera como en el envés, aumenta la concentración de cobre y zinc correspondientes

a la pieza de latón original (fig. 7), disminuyendo la intensidad de la señal correspondiente a la plata.

De acuerdo con las series LIBS obtenidas, la plata aparece en los primeros espectros de la muestra (haz y envés) y tiende a desaparecer a partir del pulso 15-16. En la figura 8 todavía se aprecian restos de plata en el pulso 15 de una serie estratigráfica del haz mientras que en el pulso 16 (fig. 9), ya no quedan restos de plata en la muestra.

El estudio del perfil estratigrafíco mediante LIBS es similar en todos los casos (fig. 10), e indica una alta concentración de plata en la zona superficial que desaparece a partir del pulso 3. En este tipo de perfiles, mientras que la intensidad del elemento característico de la capa superficial, la plata en nuestro caso, disminuye, se aprecia un incremento de la intensidad del material base, latón (Cu/Zn). La intersección de ambas curvas corresponde a la interfase entre la capa de deposición eletrolítica de plata y la pieza troquelada de latón (Mateo *et al.*, 2006). Conociendo la cantidad de material ablacionado por cada pulso y el número de pulsos necesarios para

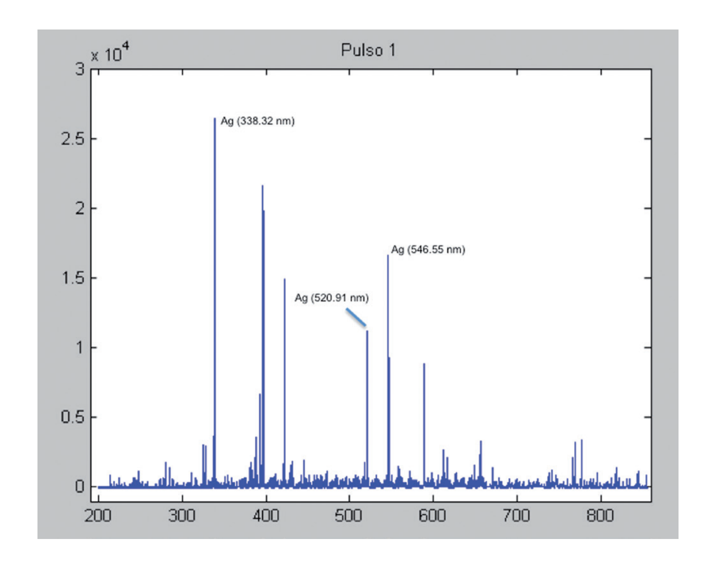


Figura 5. Espectro LIBS del primer pulso de una serie de 20 en la cara vista de la muestra.

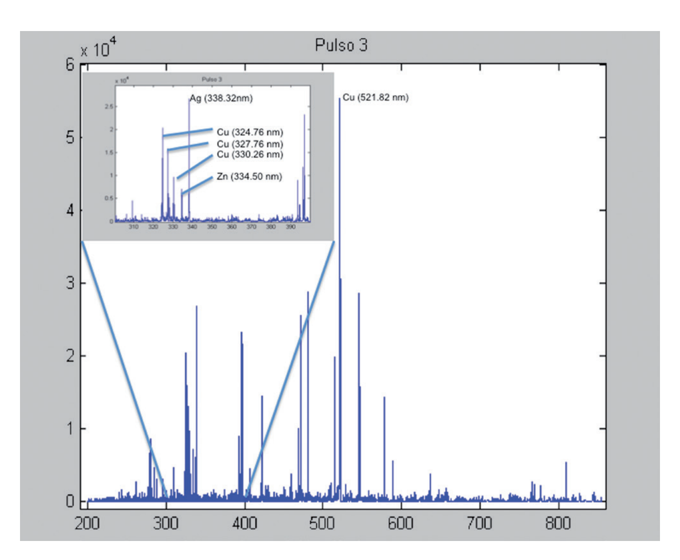


Figura 7. Espectro LIBS del tercer pulso de una serie de 20 del envés de la muestra.

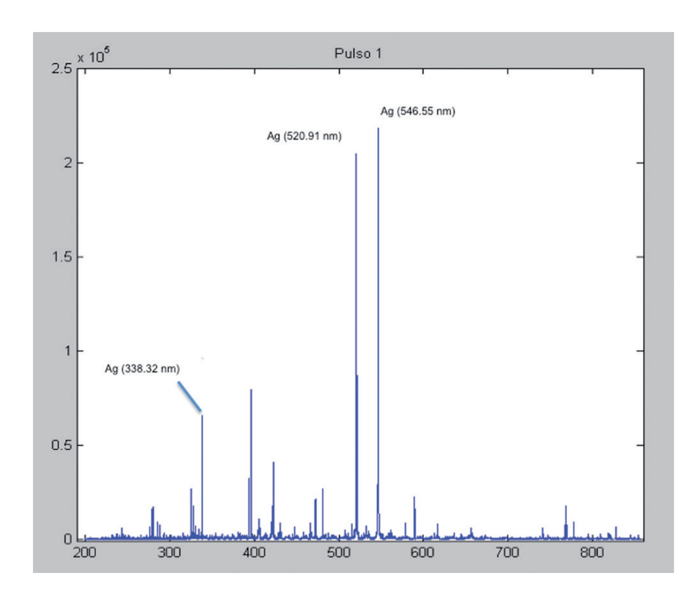


Figura 6. Espectro LIBS del primer pulso de una serie de 20 del envés de la muestra.

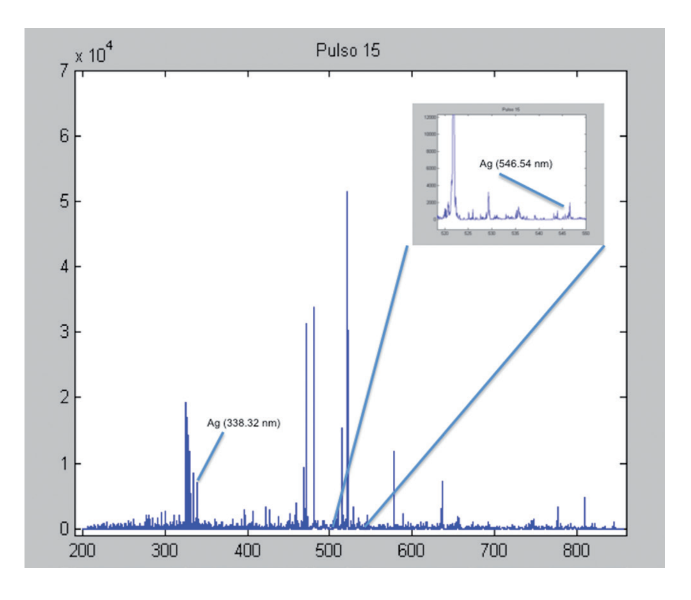


Figura 8. Pulso 15 de serie de 20. Cara vista de la muestra.

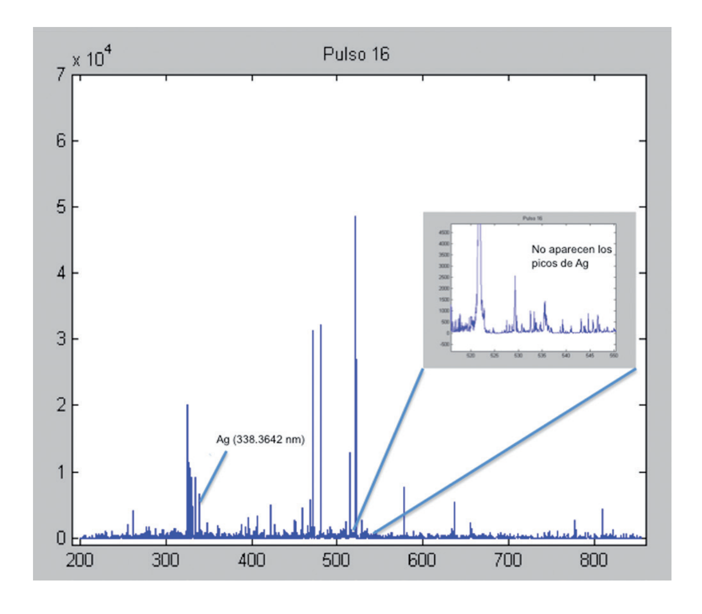


Figura 9. Pulso 16 de serie de 20. Cara vista de la muestra.

alcanzar la intersección, se estima el espesor de la capa mediante LIBS.

La comparación de los espectros LIBS con los datos de metalografía y microscopía electrónica de Bethencourt y Gómez (2010), permiten clasificar la muestra como perteneciente al grupo M-1, correspondiente a muestras originales del palio. Están constituidas por latón recubiertas de una capa superficial de plata, correspondiente a un baño electrolítico según la metodología de plata Ruolz (fig. 11).

Sin embargo, la presencia de plata en ambas caras a diferencia de los datos encontrados por Bethencourt y Gómez (2010) en muestras similares, sugiere que no hubo sellado en el envés de la pieza para ahorrar costes y que se trabajó sumergiendo completamente la pieza.

Tras esta primera capa de plata, no se aprecia en el perfil zonas de discontinuidad que nos hicieran

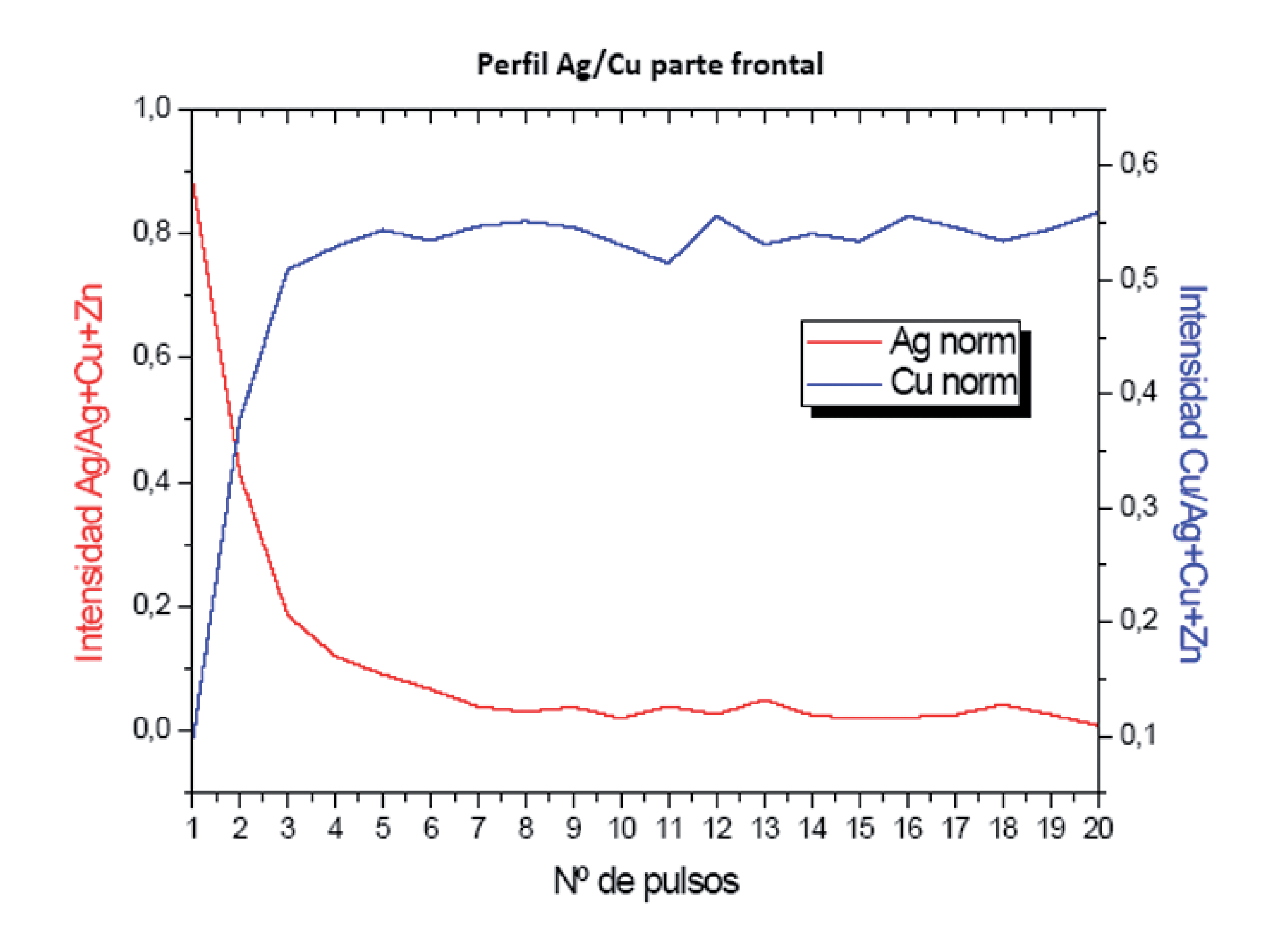


Figura 10. Perfil LIBS de la concentración de plata, cobre y zinc en una serie del haz de la muestra.

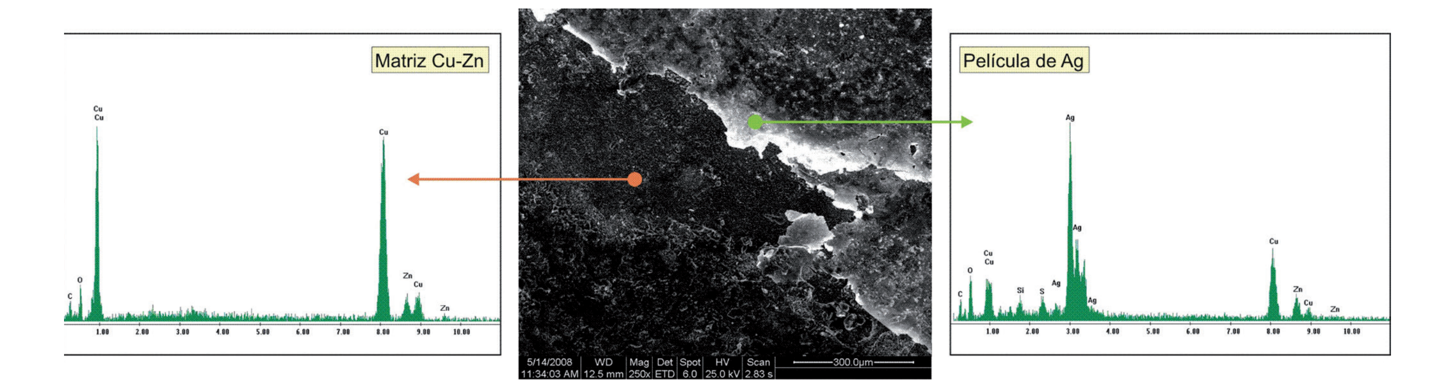


Figura 11. Imagen SEM en la cara vista. Espectros EDX correspondientes a la matriz de latón y a los restos de la lámina superficial de plata.

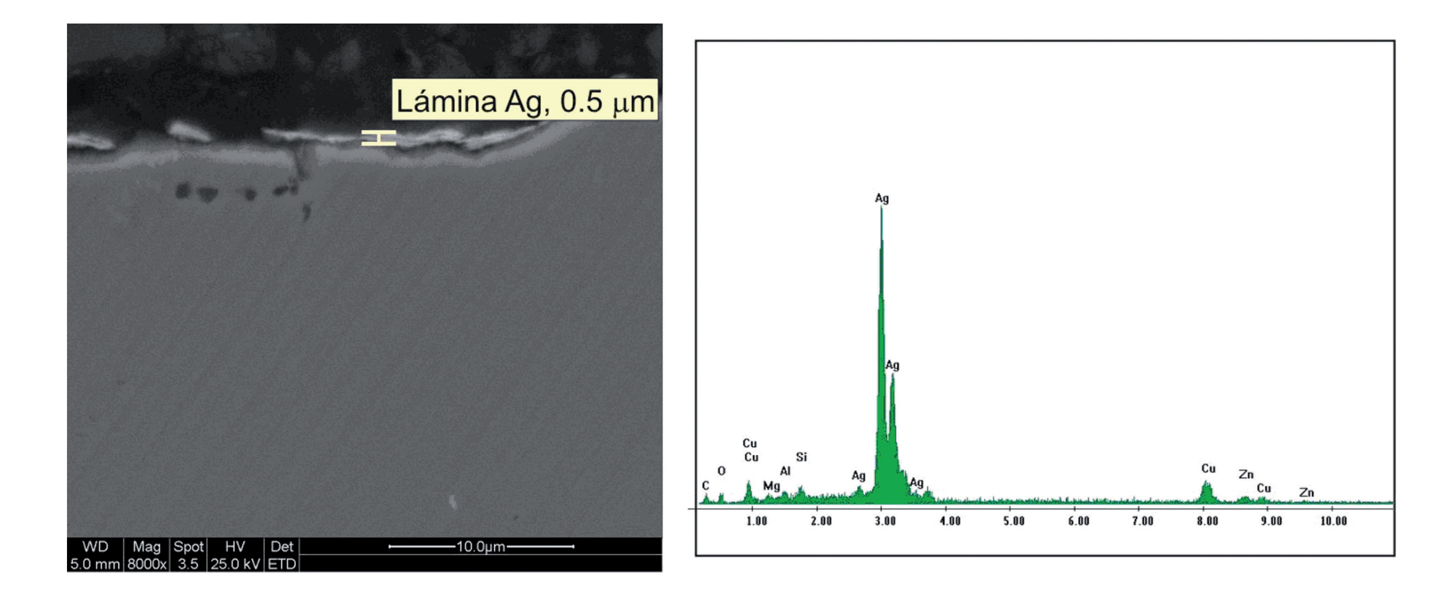


Figura 12. Imagen SEM (8000x) y EDX correspondiente a lámina de plata.

pensar en una falta de adherencia del baño u otras capas correspondientes a intervenciones.

El método LIBS permite estimar el espesor de la lámina electrolítica de plata entre 0,9-1,8µm, mientras que por microscopía electrónica (fig. 12), se han cuantificado espesores entre 0,5 y 1 µm. Las diferencias entre ambos métodos son despreciables, además teniendo en cuenta las iregularidades en el grosor de la capa de plata a lo largo de la pieza generadas por el roce y el paso de los años.

Por último, es necesario evaluar el impacto visual producido por este tipo de técnicas analíticas sobre las piezas. En las distintas muestras estudiadas, se han obtenidos huellas o cráteres de 200-300 µm de diámetro (fig. 13). Estas zonas tienden a ennegrecer por la oxidación y depósito de partículas, lo que da un aspecto negruzco, que puede ser eliminado con alcohol, dejando una huella de apenas 150 µm de diámetro y que no se aprecia a simple vista, si bien puede ser observada a la lupa binocular. Estas mínimas afecciones pueden ser asumidas ya que no se aprecian fácilmente y nos permiten tener información de varias zonas de la obra, proceso que no es posible con la toma de muestra.

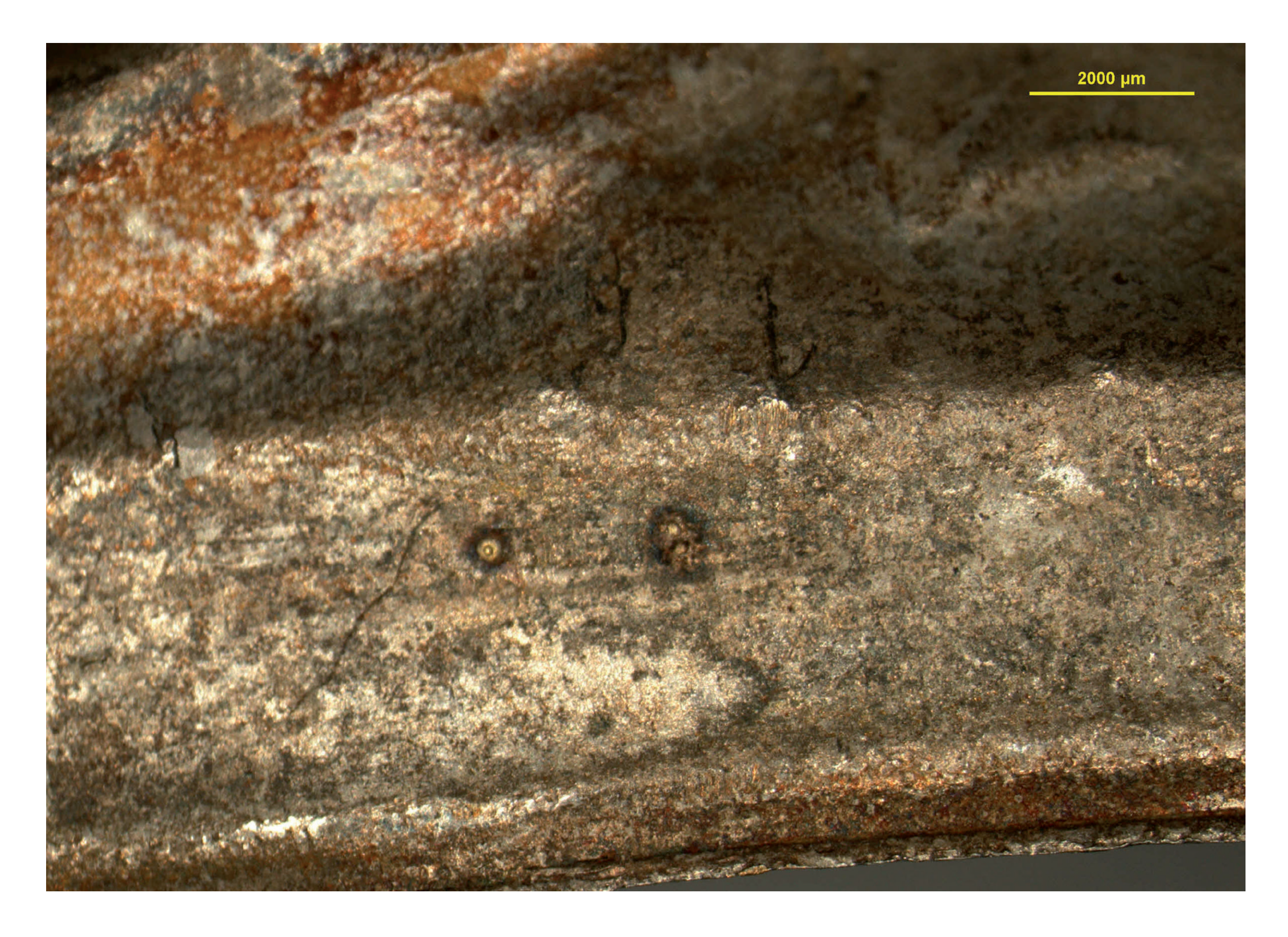


Figura 13. Huellas generadas tras 20 pulsos láser sobre el envés de la muestra.

Conclusiones

El empleo de la espectroscopía láser (LIBS) al estudio de esta pieza de plata Ruolz de orfebrería religiosa del siglo XIX, ha permitido poner de manifiesto la capacidad analítica de esta metodología frente a la microscopía electrónica. La espectroscopía láser permite estudiar piezas *in situ* y sin necesidad de efectuar preparación previa, todo ello, en un tiempo mínimo, por lo que se pueden obtener valiosos resultados cualitativos y semi-cuantitativos de la composición en profundidad de una pieza metálica.

La pieza de plata estudiada ha sido analizada en ambas caras y por aplicación sucesiva de pulsos láser para obtener los perfiles en profundidad de los tres elementos de interés (Cu, Zn y Ag). Los resultados obtenidos muestran la presencia de un recubrimiento micrométrico de plata sobre una matriz de cobre y zinc en ambas caras, lo que sugiere que la pieza de latón era sumergida en el baño electrolítico. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante las técnicas clásicas de microscopía electrónica de barrido.

Bibliografía

Bethencourt, M., y Gómez, A. (2011): «Aplicación de técnicas analíticas SEM/EDX y metalográficas para la datación y restauración de una pieza de orfebrería religiosa del siglo XIX-XX». *XI Congreso Nacional de Materiales (Zaragoza, 23-25 de junio de 2011)*. Edición de Paloma Fernández. Zaragoza: Sociemat, pp. 221-224.

Colao, F.; Fantoni, R.; Ortiz, P., Vázquez, M. A.; Martín, J. M.; Ortiz, R., y Idris, N. (2010): «Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric analysis». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, n.º 8, pp. 688-694.

Ctvrtnickova, T.; Cabalin, L.; Laserna, J. J.; Kanicky, V., y Nicolas, G. (2009): «Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5329–5333.

Fotakis, C.; Anglos, D.; Zafiropulos, V.; Georgiou, S., y Tornari. V. (2007): *Lasers in the preservation of cultural Heritage: Principles and Applications*. New York: Taylor & Francis.

Giacomo, A.; Dell'Aglio, M.; Colao, F.; Fantoni, R., y Lazic, V. (2005): «Double-pulse LIBS in bulk water and submerged bronze samples». *Applied Surface Science*, vol. 247, n.º 1-4, pp.157-162.

Golovlev, V. V.; Gresalfi, M. J.; Miller, J. C.; Anglos, D.; Melesanaki, K.; Zafiropulos, V.; Romer, G., y Messier, P. (2003): «Laser Characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II». *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, suplemento 1, pp.134-139.

Lazic, V.; Fantoni, R.; Colao, F.; Santagata, A.; Morona, A., y Spizzichino, V. (2004): «Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections on the variability of plasma parameters and of ablation rate». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.19, n.º 4, pp. 429-436.

Maravelaki, P. V.; Zafiropulos, V.; Kilikoglou, V.; Kalaitzaki, M., y Fotakis, C. (1996): «Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, n.º 1, pp. 41-53.

Mateo, M. P., Ctvrtnickova, T., y Nicolas, G. (2009): «Characterization of pigments used in painting by means of laser-induced plasma and attenuated total reflectance FTIR spectroscopy». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5172–5176.

Mateo, M. P.; Nicolas, G.; Piñón, V., y Yáñez, A. (2006): «Improvements in depth-profiling of thick samples by laser-induced breakdown spectroscopy using linear correlation». *Surface and Interface Analysis*, n.º 38, pp. 941-948.

Mateo, M. P.; Ctvrtnickova, T.; Fernández, E.; Ramos, J. A.; Yáñez, A., y Nicolás, G. (2009): «Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass». *Applied Surface Science*, vol. 255, n.º 10, pp. 5579-5583.

Melessanaki K.; Mateo, M. P.; Ferrence, S. C.; Betancourt, P. P., y Anglos, D. (2002): «The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts». *Applied Surface Science*, vol. 197-198, pp. 156-163.

Ortiz, P.; Vázquez M. A.; Ortiz, R.; Martin, J. M.; Ctvrtnickova, T.; Mateo, M. P., y Nicolás, G. (2010): «Investigation of environmental pollution effects on stone monuments in the case of Santa Maria la Blanca, Seville (Spain)». *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 100, n.º 3, pp.965-973.

Ortiz, P.; Ortiz, R.; Martín, J. M.; Vázquez, M. A.; Ctvrtnickova, T.; Mateo, M. P.; Nicolás, G., y Gómez, A. (2010): «Characterization of crust and deposits found in churches of Seville». *8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (Patras, 31st May to 2nd June 2010)*, *Patras, Greece*. Edición de M. Koui & F. Zezza, pp. 117.

Pérez del Campo, L.; Marmolejo Hernández, F.; Gómez Morón, A.; Bocalandro Rodríguez, A., y Bethencourt Núñez, M. (2009): «PH. Tradición e innovación en las artes industriales: el palio de plata de 1871 de F. Isaura». *Boletín IAPH*, n.º 69, pp. 20-33.

Datación de pecios de los siglos XVIII y XIX a través de la caracterización de los forros de cobre

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz
manuel.bethencourt@uca.es

Abel Bocalandro
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)

Universidad de Cádiz

Julia Romero Pastor
Departamento de Mineralogía y Petrología
Universidad de Granada

Resumen

El análisis composicional y estructural de los forros de cobre o latón que se conservan en los yacimientos arqueológicos subacuáticos ha permitido datar diferentes pecios pertenecientes a navíos de origen francés, español o inglés. Los estudios se han realizado combinando técnicas metalográficas, análisis químico mediante espectrometría de chispa, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X (EDX) y ensayos de microdureza.

El empleo de forros de cobre y posteriormente latón, se extendió desde las primeras pruebas llevadas a cabo en la fragata HSM Alarm en 1761, hasta inicios del siglo XX, siempre sobre embarcaciones con casco de madera. El principal objetivo de los forros era prevenir el ataque a la madera del molusco bivalvo *Teredo navalis*, pero también permitían reducir las incrustaciones biológicas en el casco y aumentar la velocidad y maniobrabilidad de los navíos.

Los resultados obtenidos muestran una clara evolución en las aleaciones empleadas para el forrado, pasando de aleaciones de cobre con una cierta cantidad de impurezas en función del país de origen y de la época de fabricación, hasta la aparición de las distintas aleaciones de latón marino, para terminar con los cobres puros concentrados ya por flotación y electrorefinados.

Palabras clave

Cobre, forros, metalografía, análisis químicos, SEM, EDX.

Abstract

Compositional and structural analysis of the copper or brass sheathings that are conserved in underwater archaeological sites have allowed us to date different wrecks ships belonging to France, Spain or England. Studies have been done combining metallographic techniques, chemical analysis by spark spectrometry, scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy (EDX) and microhardness testing. The use of copper alloys in sheathings, extended from the first tests carried out on the frigate HSM Alarm in 1761 until the beginning of the twentieth century, always on wooden-hulled vessels. The main objective of the sheathing was to prevent the attack on the bivalve Teredo navalis (mollusca) but also it was possible to reduce biofouling on the hull and increase the speed and maneuverability of ships.

The results show a clear evolution of the alloys user for sheathing, from copper alloys with a certain amount of impurities depending on the country of origin, till the appearance of brass alloys and ending with pure copper concentrated by flotation and electro refined.

Keywords
Copper, metallography, sheathing, SEM, EDX.

Introducción

La modalidad de forrar el casco de embarcaciones de madera fue utilizada desde la época de los fenicios aplicando para ello diferentes elementos estructurales como la madera y el plomo. El forrado de plomo fue introducido en el siglo XV por los españoles y portugueses y su uso se generalizó en el siglo XVII (Staniforth, 1985: 21-22), aunque existen indicios de este forrado en embarcaciones de la antigua Roma. La aplicación del forro tenía como objetivo mejorar la estanqueidad del barco e impedir el deterioro de las maderas por la acción del agua del mar, moluscos y algas, los cuales dificultaban, además, el desplazamiento del barco. Este revestimiento es conocido por su denominación inglesa *sheathing*.

La utilización de las planchas de cobre como elemento estructural de protección de las maderas de la obra viva de las embarcaciones fue una práctica introducida por la armada inglesa a mediados del siglo XVIII y posteriormente adoptada por las principales marinas de guerra. En 1708 Charles Perry propuso uno de los primeros proyectos de forrado con cobre, idea que desestimó la Royal Navy por el elevado coste que involucraba (Rivera, 2005: 26; Weld, 1848: 364; Bingeman *et al.*, 2000: 221). En 1728, Robinson y Hanksbee patentaron un método para revestir las embarcaciones mediante el uso de planchas de cobre (Field, 1981: 543; Banta, 1952: 213). Posteriormente, se llevan a cabo los primeros experimentos en la quilla de algunos barcos, observándose de inmediato una mayor rapidez de desplazamiento. Finalmente en 1761 se forra con planchas de cobre toda la obra viva de la fragata Alarm, destinada a la exploración del océano Pacífico, convirtiéndose en la primera embarcación forrada completamente con este método (Bingeman *et al.*, 2000: 218-229; Torrejón, 1993: 60). El análisis de los resultados reflejó las ventajas y los inconvenientes derivados de la utilización del cobre como elemento de protección, y los subsiguientes informes favorables aconsejaron la generalización del sistema, que se completó en los buques de la Royal Navy en la década de los años ochenta. Francia y España comenzaron a aplicar la técnica del forrado con planchas de cobre a partir de 1767 y 1780, concretamente en las fragatas La Gorée y en la Santa Leocadia (Borgens, 2004: 116; Rivera, 2005: 27) respectivamente. En España se prohibió mediante decreto el empleo de forros de cobre de procedencia extranjera. El cobre español provenía principalmente de las minas de Río Tinto, y se abrieron distintas fábricas dedicadas a la fundición y fabricación de planchas y clavos de cobre, como la fábrica de Jubia, la de Alcaraz, la de Puerto Real y la de Algeciras (de Miñano, 1829: 315-316; Merino, 1981: 294-298; Torrejón, 1993: 72-77).

Uno de los principales problemas que surgió con el uso del cobre como método de revestimiento de cascos de madera fueron los procesos de corrosión galvánica que sufrían las planchas. Éstas, al estar en contacto en el medio marino con el hierro me-

tálico usado como materia prima en piezas de sujeción como los clavos, forzaban un par galvánico. Los procesos de corrosión en la zona de contacto se traducían en el posterior desgaste y desprendimiento de los forros de cobre. Este problema fue objeto de diversos ensayos. La mayor parte de los estudios realizados sobre el problema de corrosión se debieron a H. Davy, que resumió 1824 en un trabajo en el que determinaba las causas y soluciones de la corrosión galvánica (Wells, 1857: 247-255; Homans, 1835: 353-354; Becquerel, 1864: 453-462; Hay, 1863: 79-98). Otros científicos como Prideaux y Bobierre llevaron a cabo estudios sobre las alteraciones de los forros de cobre y sus aleaciones (Watt, 1841: 264-265; Fesquet, 2002: 198-202; Hunt, 1854: 132; Hay, 1863: 79-98; Newton´s, 1855: 239-240).

La evolución del forrado de cobre en los siglos XVIII, XIX y XX, está marcada por la aparición de diversas patentes y numerosos estudios sobre la resistencia de las planchas a la corrosión y la tecnología de fabricación de las mismas. Uno de los avances más significativos en la evolución tecnológica del forrado de cobre fue la patente del latón marino de Muntz en 1832, cuyo uso se generalizó y fue sustituyendo las planchas de cobre «puro» (Harris, 1966: 550-568; Eyre, y Spottiswoode, 1862; Muntz, 1832: 195-196; Percy, 1861: 505-624; Jones, 2004: 62-190).

El final del siglo XIX y en los inicios del siglo XX están marcados por la aparición de nuevo de los forros de cobre puro con un contenido mínimo de impurezas, debido fundamentalmente a las mejoras en el afino del cobre, a la introducción del refinamiento electrolítico, patentado por Elkington en 1865, y a la modernización de los procesos de conformado de los forros de cobre.

En 1869 se construye la primera refinería electrolítica en Pembrey, cerca de Swansea (Gales) (Mackey, Wraith, 2004: 25-37; Dennis, 1963: 141; Harvey,y Press, 1990: 93).

Material y métodos

Las muestras analizadas (tabla 1) pertenecen a diversos navíos y han sido obtenidas de diferentes fuentes como son:

- Del propio yacimiento arqueológico (A): Fougueux (1785-1805).
- Solicitudes a museos (B): Pecio de La Cabezuela (mediados del siglo XIX), Cayetano del Toro (1923-en desuso).
- Intercambio con otros investigadores (C): Colossus (1787-1798), Triunfante (1756-1795).

Tabla 1
Muestras analizadas

Fuentes	Pecio	Lugar	Origen	Clase	Fecha de construcción	Fecha de hundimiento
C	Colossus	Samson, Islas de Scilly (Inglaterra)	Inglés	Navío	1787	1798
C	Triunfante	Bahía de Rosas (Gerona, España)	Español	Navío	1756	1795
A	Fougueux	San Fernando (Cádiz, España)	Francés	Navío	1785	1805
B	Pecio La Cabezuela	Puerto Real (Cádiz, España)	Inglés	-----	Siglo XIX	Desconocido
B	Cayetano del Toro	Puerto Real (Cádiz, España)	Español	Remolcador	1923	Desuso

Como técnica de estudio se estructuró un procedimiento común para todas las muestras examinadas, consistente en:

a) Examen visual, dimensionamiento y fotografiado de las muestras. El fotografiado se llevó a cabo con una cámara digital Olympus modelo SP550-UZ y una lupa binocular reglada Nikon modelo 102 conectada a CCD con tarjeta de digitalización de imagen Kappa, modelo CF 11 DSP. Este análisis inicial permitió establecer el estado de conservación de las muestras y detectar, en su caso, la presencia de productos de corrosión adheridos sobre las mismas. Además, las dimensiones de las planchas pueden ofrecen información acerca del origen de las mismas.

b) Análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX), en su estado original y después del análisis metalográfico. Los estudios de microscopía se realizaron en los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz mediante un microscopio electrónico de barrido QUANTA 200 de Philips, con filamento de emisión termoiónica y acoplado a un sistema de microanálisis Phoenix EDS. Esta técnica nos ha permitido realizar el análisis de la superficie, tanto topográfico como químico, facilitado por sus detectores de electrones secundarios y retrodispersados, respectivamente. Adicionalmente este equipo funciona con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos-X (EDX) que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de los elementos de la muestra mediante la representación de un espectro.

c) Análisis metalográfico, con la ejecución de unos pasos comunes a todas las muestras: corte de probeta de tamaño reducido en cortadora de precisión, montaje de muestras en resinas sintéticas en moldes de embutido en caliente, lijado preliminar de las muestras embutidas, pulido mediante discos rotatorios impregnados según el caso en alúmina o polvo de diamante, examen de las superficies pulidas mediante microscopio metalográfico y ataque de la superficie con la disolución de ataque apropiada. El objetivo de la metalografía es, esencialmente, el estudio de las características estructurales o de constitución de un metal o una aleación para relacionar ésta con las propiedades físicas y mecánicas. El análisis metalográfico de las muestras constituyó una herramienta importante para la ejecución del estudio. Con el fin de seleccionar los métodos de preparación y ataque más apropiados, se realizó una búsqueda bibliográfica previa. Los métodos obtenidos eran testados inicialmente con probetas modernas de composición similar.

d) d) Análisis composicional mediante análisis químico por emisión de chispa con detector CCD, modelo Lab Jr. En cada muestra se realizaron tres réplicas. Las muestras se han ensayado a través de tres programas patrones, el Cu-20-AB (Cu/Zn-alloy), para analizar latones, y el Cu-60-AB (Cu/Sn/Pb-alloy) y el Cu-70-AB (Cu/Al-alloy), para cobre puro. Los resultados así obtenidos se comparaban con los resulta-



Figura 1. Forros de cobre de distintas épocas. De arriba hacia abajo: finales del siglo XVIII, mediados del siglo XIX y principios de siglo XX.

dos semicuantitativos procedentes de la espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

e) Medida de la microdureza del material, como información complementaria. Los estudios de microdureza se realizaron en un microdurómetro Struers modelo Duramin-20, mediante norma ASTM 384-89. Los valores obtenidos en este análisis dependen de la observación de cada operador. La carga aplicada en todas las muestras fue de 98,07 mN (0,01 en escala Vicker) durante 19 segundos.

Resultados y discusión

Identificación visual de las muestras

En la figura 1 se muestran tres forros completos de cobre como metal base, de distintas épocas. De arriba abajo: inicio del forrado de cobre (siglo XVIII), patente de abajo: inicio del forrado de cobre (siglo XVIII), patente de Muntz (posterior a 1832, latón), finales del siglo XIX y principios del siglo XX (forros de cobre puro sin impurezas ni aleantes).

Las distintas muestras analizadas, presentan mayoritariamente signos de corrosión marina. En algunas muestras se pueden observar pequeñas picaduras en el metal provocadas por el proceso de corrosión que se ha llevado a cabo en la pieza. Debido a esto, algunas muestras presentan cambios de coloración. A todas las muestras se les ha estimado un espesor promedio, el cual varía de 0,500 mm a 1,200 mm.

Análisis químico de las muestras

En las tablas 2, 3 y 4 se muestra los valores promedio de la composición nominal (% en peso) de los objetos de cobre estudiados, en donde, se observan aleantes añadidos en el proceso de fabricación de las planchas metálicas, para mejorar sus propiedades, y otras trazas de elementos que constituyen las impurezas provenientes de la propia fundición del cobre y su refinamiento.

Se puede observar como en la primera etapa del forrado (finales del siglo XVIII-principios del siglo XIX), se utilizaba cobre de elevada pureza que contenía impurezas procedentes de los procesos de refinamiento y propios de las menas de las que se extraía el mineral.

El arsénico era un elemento ligado a las vetas de cobre de difícil separación, que obligaba a refinar varias veces el cobre, con el consiguiente el gasto en la manufactura del mismo (Torrejón, 1993: 69-71; Phillips, Yard, y Street, 1818: 302; Percy, 1867: 246-249).

El plomo se añadía al cobre para mejorar su proceso de afinamiento, ya que facilitaba la separación de las escorias (de Luxan, 1837: 150; Percy, 1861: 513).

El bismuto era un elemento que se encontraba en las vetas de cobre de las minas de Cornwall de las que se abastecían las distintas fábricas productoras de planchas y clavos de cobre en Gran Bretaña (Scott, 1991: 82; de Luxan, 1837: 133-162). Entre 1815 y 1830 disminuye la calidad del cobre debido al agotamiento de las minas de Cornwall, obligando a mezclar el cobre viejo (planchas de cobre refundidas y remanufacturadas) con el cobre extranjero procedente de Chile y de Perú que contenía más impurezas que el cobre nativo. Una de estas impurezas era el antimonio, que también estaba presente en las vetas de cobre extraídas de las minas británicas. Este elemento provocaba fragilidad en las planchas de latón que empezaron a utilizarse a partir de la patente de Muntz en 1832 (Phillips, Yard, y Street, 1818: 303; Percy, 1861: 507-513 y 621). Otras trazas de elementos que se observan en las distintas composiciones químicas provienen de las propias vetas de cobre extraídas de las minas y de la adición de las mismas al cobre ya que diferentes estudios realizados en la época y la aparición de múltiples patentes, afirmaban que algunos elementos añadidos en pequeñas proporciones mejoran la resistencia del cobre a la corrosión (Percy, 1861: 514; Pattison, 1829: 94-96).

En la composición química referida a la última etapa (finales del siglo XIX-principios del siglo XX) de la evolución del forrado de cobre, se vuelven a emplear planchas de cobre puro, pero sin aleantes añadidos ni impurezas contenidas, debido a las mejoras introducidas en los procesos de refinamientos.

Análisis de dureza de las muestras

Los ensayos de microdureza se realizaron en secciones transversales y longitudinales de las muestras, en diferentes puntos de las mismas (fig. 2). Los valores de microdureza que se muestran a continuación vienen expresados en escala Vickers (HV), la más usual

Tabla 2
Análisis químicos de forros de base cobre, finales del siglo XVIII-principios del siglo XIX. Cu-60-AB

	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	As	Sb	Bi	S	Cu
Forro inglés: Colossus	0,040	0,236	<1,0	<0,0007	<0,0005	0,0023	0,022	<0,001	0,276	0,030	0,033	0,068	98,8
	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	As	Sb	Bi	S	Cu
Forro francés: Fougueux	0.003	0.020	<0.006	<0.001	<0.000	0,005	0,040	0,002	0,073	0,056	0,007	0,006	99,8
	Zn	Pb	Sn	P	Mn	Fe	Ni	Si	As	Sb	Bi	S	Cu
Forro español: Triunfante	0,002	0,296	<0,006	<0,001	<0,000	<0,001	0,012	<0,001	0,092	0,040	0,035	0,009	99,5

Tabla 3
Análisis químicos de forros de base cobre posterior a patente de Muntz (1832). Cu-60-AB

	Zn	Pb	Sn	P	Fe	Ni	As	Sb	Bi	Co	S	Cd	Cu
Pecio La Cabezuela	34,94	0,68	0,026	0,002	0,073	0,047	0,116	0,013	0,077	0,010	0,05	0,024	65,07

de las escalas de dureza empleadas. Se presentan los valores reales obtenidos y el valor promedio de cada muestra o zona. El análisis de dureza suministra información complementaria acerca del tratamiento térmico (Torrejón, 1993: 60 y 71).

El cobre puro suele presentar unos valores de dureza de 40 a 50 HV. Este valor se puede incrementar mediante la presencia de impurezas y aleantes, como por ejemplo el arsénico, el plomo o el zinc en el caso de los latones o/y mediante un trabajo en frío. Con los resultados de los análisis que se recogen en la tabla 5, se puede concluir que los forros de cobre y aleaciones estudiados presentan un aumento de su dureza, posiblemente debido a un trabajo en frío y a la presencia de impurezas y aleantes (Scott, 1991: 82). En el caso de la muestra La Cabezuela, la presencia de un porcentaje alto de zinc como aleante podría ser uno de los factores que determine que esta muestra presente el valor más alto de dureza con respecto a las demás muestras analizadas. En el caso contrario, la muestra Cayetano del Toro presenta el valor más bajo de dureza. Estos resultados estarían en sintonía con los procedentes del análisis químico, que mostraron que se trata de la muestra analizada con menos impurezas, y a la que no se le añadió aleante alguno.

Las muestras pertenecientes a la primera etapa del forrado con cobre (Fougueux, El Triunfante y Colossus), presentan unos valores de dureza similares.

El valor medio de la muestra El Triunfante se desvía de la media de las otras dos muestras comentadas, debido al dato obtenido en la sección longitudinal de la misma (tabla 5; fig. 2).

Análisis metalográficos

Los materiales metálicos tienen una estructura cristalina que, a nivel microscópico, se manifiesta en forma de granos. Estos granos presentan una geometría que depende tanto del tipo de metal como el tratamiento metalúrgico al que han sido sometidos.

El reactivo utilizado para el revelado de esta estructura cristalina fue siempre el mismo, cloruro férrico acuoso con una cantidad de tricloruro de hierro aproximado a 6 gramos y menos de 30 mililitros de ácido clorhídrico al 35%. Las variables de las que depende el resultado de la metalografía, es decir, el

Tabla 4
Análisis químicos de forros de base cobre finales del siglo XVIII-principios del siglo XIX. Cu-60-AB

	Zn	Pb	Sn	P	Fe	Ni	As	Sb	Bi	Si	Al	S	Cu
Cayetano del Toro	0,006	0,013	<0,006	0,001	<0,000	0,032	0,007	<0,001	0,070	<0,001	0,010	0,005	99.8

Tabla 5
Resultados de los análisis de microdureza en escala Vickers (HV)

Muestra	Sección transversal	Sección longitudinal	Valor medio muestra
Fougueux	108,33 Hv	105,26 Hv	106,80 Hv
El Triunfante	105,09 Hv	92,28 Hv	98,68 Hv
Colossus	110 Hv	108,12 Hv	109,06 Hv
Pecio La Cabezuela	125,56 Hv	127,44 Hv	126 Hv
Cayetano del Toro	91,0 Hv	88,6 Hv	89,8 Hv

revelado óptimo de la microestructura de la muestra estudiada, son: el tiempo de ataque (tiempo de inmersión de la muestra en la disolución reveladora), proporciones de los distintos compuestos del reactivo de ataque, ataque homogéneo o heterogéneo (inmersión completa o incompleta de la muestra), limpieza de la muestra antes y después del ataque, pulido (paños de pulido, lubricante, tiempo de pulido, cantidad de abrasivo (polvo de diamante), velocidad, fuerza y secado. En los análisis metalográficos aplicados a las distintas muestras de forros de base cobre que se presentan en las figuras 3 y 4, se observan unas microestructuras policristalinas de granos equiaxiales con orientaciones al azar, con presencia de zonas macladas y de precipitados e inclusiones no metálicas en la matriz.

Este tipo de microestructura puede indicar que en el material se pudo iniciar un proceso de recristalización, debido bien a la aplicación de un tratamiento térmico de recocido, que se solía aplicar tras un trabajo en frío, o bien a la aplicación de un trabajo en caliente. En la manufactura del forrado de cobre se utilizaron tecnologías basadas en el forjado y en la laminación (Larruga, 1792: 30-31; Fox, 1835: 214; Hay, 1863: 81; Cañizares, 2005: 72)). A partir de las microestructuras y la forma y tamaño de la muestras estudiadas no es posible precisar si se obtuvieron por forja o por laminación. La figura 3, obtenida de la muestra del Fougueux, se corresponde con un cobre de elevada pureza. En ella se puede observar, como se ha comentado anteriormente, granos de distintos tamaños orientados al azar, debido a un proceso de nucleación de nuevos granos en la estructura por efecto de la temperatura. También se observan algunas maclas de recocido y precipitación de inclusiones no metálicas. La presencia de algunos óxidos en la superficie del metal nos puede indicar la aplicación de un conformado termomecánico en caliente. La figura 4, obtenida de la muestra de La Cabezuela, pertenece a una aleación de base cobre aleado con

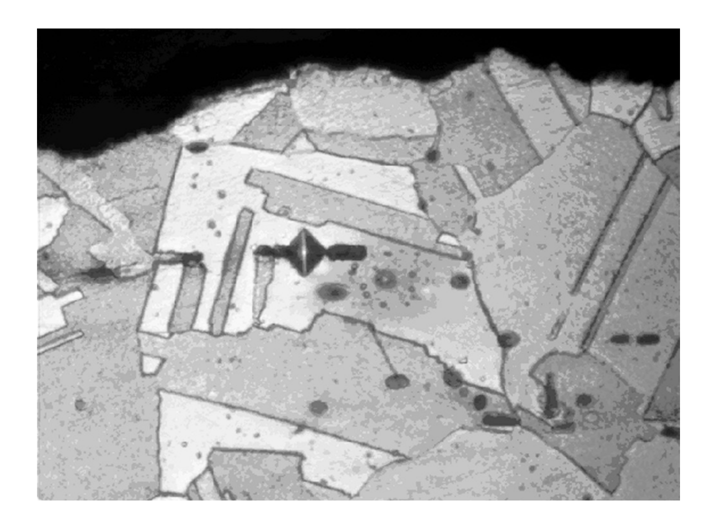


Figura 2. Detalle de huella en precipitado de óxido de cobre.

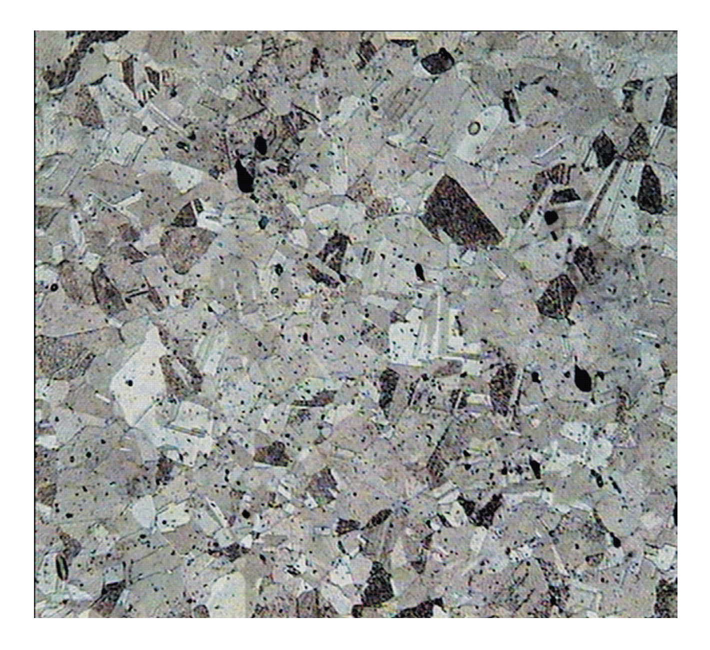


Figura 3. Micrografía a 200X de la superficie de la muestra del Fougueux.

zinc (latón). En ella se puede observar una microestructura de granos equiaxiales de distintos tamaños orientados al azar con maclas de recocido. Posiblemente esta microestructura tenga su origen en un proceso de recristalización debido a un tratamiento térmico de recocido, cuyo objeto es destruir mediante un calentamiento, la estructura distorsionada por la aplicación de un trabajo en frío y hacer que adopte una forma libre de deformaciones. A diferencia de la microestructura presentada en la figura 3, la presencia de precipitados es poco abundante, fundamentalmente de óxido en la superficie metálica. Esto nos hace pensar que la muestra analizada pertenezca a un forro cuyo proceso de conformación se haya llevado a cabo mediante un trabajo en frío seguido de un recocido.

Análisis mediante SEM y EDS

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopia de energía dispersiva (EDX) ha permitido caracterizar la superficie de las muestras estudiadas, identificar semicuantitativamente la naturaleza química de las impurezas observadas, o conocer los procesos de corrosión que han tenido lugar a nivel superficial o en la matriz metálica.

En las diferentes figuras se pueden observar distintos precipitados sobre la matriz metálica que han sido identificados mediante EDX. Esta técnica nos ha permitido identificar elementos mayoritarios y minoritarios en las muestras, cuantificarlos y comparar los resultados con los obtenidos en los análisis químicos. Las figuras 5a, c, e, g, i representan imágenes capturadas mediante el microscopio electrónico de barrido de los distintos precipitados que se observan sobre la matriz metálica, analizados e identificados mediante la técnica EDX (figs. 5b, d, f, h, j.).

En el espectro representado en la figura 5b referente a la muestra Colossus, se observan picos altos de arsénico y plomo. Este resultado es comparable y está en concordancia con el obtenido mediante análisis químico, en donde se aprecia que estos dos elementos aparecen como las impurezas y/o aleantes mayoritarios en la muestra de forro de cobre puro ensayada. Un dato de interés que refleja este espectro es la presencia de antimonio, elemento muy característico de las minas de cobre utilizadas por la marina británica para el procesado de las planchas de cobre utilizadas como forro para la protección de la obra viva de las embarcaciones de madera (*copper sheathing*).

El espectro de la figura 5d corresponde a la muestra de forro perteneciente al navío francés del siglo XVIII Fougueux. En la muestra analizada no se ha podido detectar niveles considerables de trazas de otros elementos metálicos que pudiera contener en la matriz metálica. En principio el resultado obtenido es comparable con el observado en el análisis químico

Figura 4. Micrografía a 200X de la superficie de la muestra de La Cabezuela.

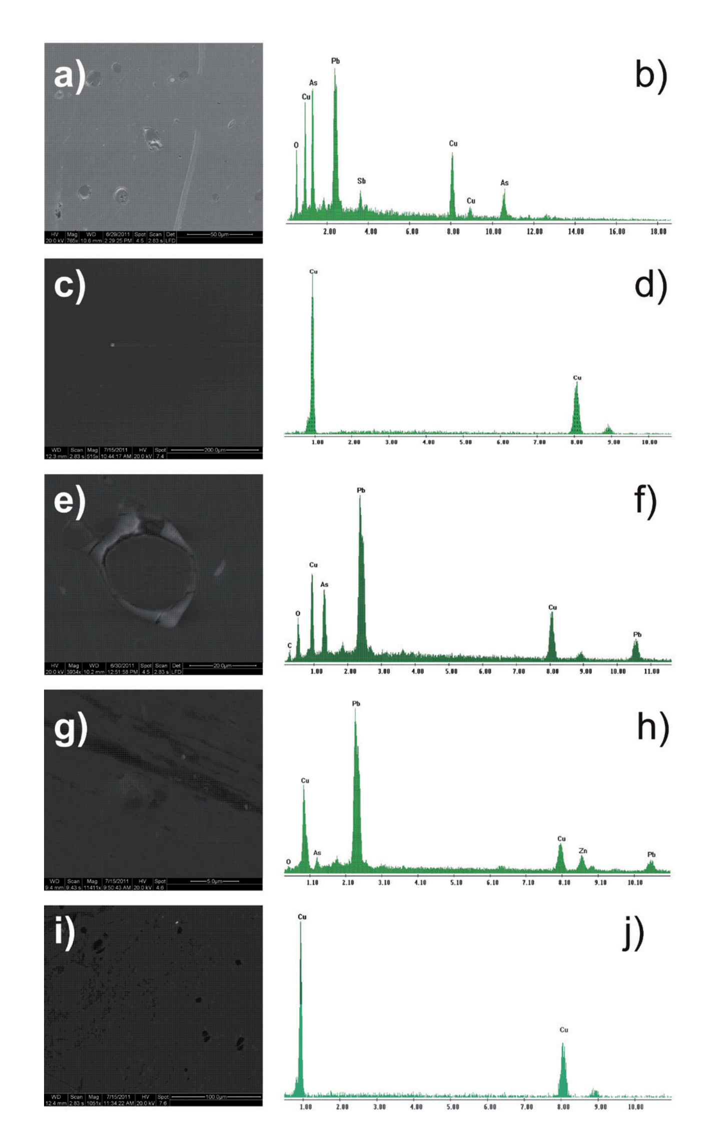


Figura 5. Imágenes SEM de la muestra y su respectivo espectro EDX de: a, b) Colossus, c, d) Fougueux, e, f) El Triunfante, g, h) pecio de La Cabezuela, i, j) Cayetano del Toro.

de la tabla 2, que muestra un cobre de elevada pureza.

En la figura 5f se muestra el espectro obtenido para la muestra analizada del forro del navío español El Triunfante. Se puede observar la presencia en abundancia de plomo representado en dos picos, uno de mayor intensidad y otro de menor intensidad, y la presencia no menos importante de una cantidad considerable de arsénico. Estos dos elementos también se observan en el análisis químico presentado en la tabla 2, en menor proporción el arsénico. El alto contenido en plomo observado en el forro español finales del siglo XVIII, es debido a que en España se añadía plomo para mejorar el afinamiento del cobre y aumentar la ductilidad y la maleabilidad.

La figura 5h corresponde al espectro de la muestra La Cabezuela. De la observación del espectro recogido resulta que la muestra es un latón con un contenido considerable en plomo y arsénico en menor proporción. Este resultado es similar al registrado mediante el análisis químico llevado a cabo sobre la muestra. La muestra pertenece a un forro inglés cuya datación es posterior a 1832 (patente de Muntz).

En la figura 5j se observa la imagen de un espectro tomado de la muestra Cayetano del Toro. En el análisis EDX solo se ha detectado la presencia de cobre sobre la matriz metálica. Si comparamos este resultado con el obtenido mediante análisis químico representado en la tabla 4, observamos que están en concordancia. Se trata de una muestra de cobre puro de principios del siglo XX, con unas proporciones de impurezas muy bajas que mediante EDX no hemos podido detectar. Estos niveles de impurezas que presenta la muestra de forro metálica de base cobre del remolcador Cayetano del Toro, es debida a los nuevos procesos de refinamiento que se adoptaron en el procesado de las planchas de cobre destinadas a la protección de los cascos de madera de las embarcaciones.

Conclusiones

- A partir de los detalles microestructurales observados, así como de la composición química de las muestras analizadas, los espectros EDS obtenidos y los ensayos de dureza utilizados como métodos complementarios de análisis, se deduce que las distintas muestras estudiadas de forros utilizados para el revestimiento de los cascos de las embarcaciones, son de cobre y aleaciones como Cu-Zn (latón). En cuanto a los procesos de fabricación, los forros de cobre han podido ser fabricados mediante un trabajo en caliente o un trabajo en frío seguido de algún tratamiento térmico como el recocido.
- A partir de las fuentes documentales consultadas, se observa que la industria del forrado de cobre aparece en la segunda mitad del siglo XVIII, y se mantiene hasta principios del siglo XX. Durante estos años aparecen diversas patentes sobre aleaciones de las planchas de cobre, y sus procesos de fabricación, que son aprobadas y usadas en las distintas embarcaciones. Una de las patentes más conocida es la de G. Muntz en 1832 sobre la aleación Cu-Zn de composición nominal 60% Cu-40% Zn. El uso de este material se extendió hasta principios del siglo XX.
- Con los resultados obtenidos de los diferentes análisis y la información obtenida de las fuentes documentales, se puede obtener información sobre la datación y origen de un pecio indocumentado a través de su forrado.
- La línea de trabajo desarrollada en este estudio puede encuadrarse dentro de la metalurgia histórica. Se trata de una materia interdisciplinar de creciente interés, debido a que permite reconstruir características culturales y aportar información valiosa respecto a las tecnologías, los procesos de fabricación y su evolución histórica. En el caso de la temática del forrado, su objetivo es aportar información respecto de los materiales y las tecnologías de fabricación utilizadas en estos elementos de protección en los navíos de madera de finales del siglo XVIII a principios de siglo XX. Una vez cotejada con la información documental o museística existente, se transforma en herramienta de diagnostico auxiliar para datar y documentar un pecio.
- Los resultados obtenidos muestran una clara evolución en las aleaciones empleadas para el forrado, pasando de aleaciones de cobre con una cierta cantidad de impurezas en función del país de origen y de la época de fabricación, (ej. El Triunfante, español, 1795: Cu: 99,4%, Pb: 0,142%, As: 0,421%; Colossus, Inglés, 1798: Cu: 99,2%, Pb: 0,155%, As: 0,480%, o Fougueux, Francés, 1805: Cu: 99,8, Pb: 0,025%, As: 0,063%) hasta la aparición de las distintas aleaciones de latón marino (ej. Pecio de La Cabezuela, Inglés, entre 1835-1860: Cu: 63,96%, Zn: 34,94%, Pb: 0,68%, As: 0,116%), para terminar con los cobres puros concentrados ya por flotación y electrorefinados (ej. Cayetano del Toro, Español, 1923: Cu: 99,9%, Pb: 0,023%, As: 0,029%).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, en el proyecto «Arqueomonitor» referencia CTM2010-16363.

Bibliografía

Banta, George (1952): «The history of the prevention of fouling» en *Marine fouling and its prevention*. Annapolis, Maryland: U.S. Naval Institute, pp. 213.

Becquerel, Henry (1864): «Memoria sobre la conservación del cobre y del hierro en el mar». *Revista de los progresos de las Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 14, pp. 453-462.

Bingeman, J.; Bethell, J.; Goodwin, P. y Mack, A. (2000): «Copper and other sheathing in the Royal Navy». *The International Journal of Nautica1 Archaeology,* vol. 29, n.º 2, pp. 221.

Borgens, Amy A. (2004): *Analysis of the pass Cavallo shipwreck assemblage*. Tesis doctoral dirigida por Donny L. Hamilton. Texas: A&M University, pp.116.

Cañizares, María del Carmen (2005): *Territorio y patrimonio minero-industrial en Castilla-La Mancha*. Universidad de Castilla La Mancha, pp. 72.

Dennis, William H. (1963): «The major non-ferrous metal: electrolytic refining». *Metallurgy: 1863-1963*. Chicago: Transaction Publishers, pp.141.

Dufrénoy, Pierre A. (1839): *Voyage metallurgique en Angleterre, ou recueil de mémoires sur le gisement, l´exploitation et le traitement des mineraig de fer, étain, plomb, cuivre, zinc, et sur la fabrication de l´acier, dans la Grande-Bretagne,* vol, 2, n.º 2 . Paris: Bachelier, pp. 455.

Eyre, G., y Spottiswoode, W. (1862): *Patents for inventions. Abridgments of the specifications relating to ship building, repairing, sheathing launching*. London: Patent Office.

Fesquet, Armand A. (2002): «Copper alloys for ship sheathing», en *A guide for the manufacture of metallic alloys*. Wexford: College Press, pp. 198-202.

Field, Barry (1981): «Marine biofouling and its control: history and state-of-the-art review». *Oceans 81, papers for the conference (Boston, Massachusetts, 16-18 september 1981)*. Waltham, Massachusetts: EG&G, Environmental Consultants, pp. 543.

Fox, William (1835): «For a galvametrical test of copper sheathing». *The mechanics magazine, museum, register, journal, and gazette,* vol. 23. Edición de Cunningham y Salmon. London, pp. 214.

Harris, John (1966): «Copper and shipping in the Eighteenth Century». *Economic Historic Review*, vol. 19, n.º 3, pp. 550-568.

Hay, William (1863): «On copper and other sheathing for the navy». *Transactions of the Institution of Naval Architects,* vol. 4. London: Thomas Scott, pp. 79-98.

Homans, Benjamin (ed.) (1835): «Preservation of the copper sheathing of vessels». *Army and navy chronicle*, vol. 1, n.º 45. Washington, pp. 353-354.

Hunt, Freeman (ed.) (1854): «Composition of the sheathing of ships» en *The Merchant´s Magazine and Commercial Review*, vol. 31, n.º 1. New York, pp. 132.

Jones, Toby N. (2004): *The Mica shipwreck: deepwater nautical archaeology in the Gulf of Mexico*. Tesis de máster dirigida por Kevin J. Crisman. Texas: A&M University, pp. 62-190.

Larruga y Boneta, Eugenio (1792): *Memorias políticas y económicas sobre los frutos, comercio, fábricas y minas de España,* vol. 18. Madrid: Imprenta de Benito Cano, pp. 30-31.

Luxan, Francisco de (1837): *Itinerario de un viaje facultativo verificado en el continente*. Madrid: E. Aguado, pp.136:150.

Mackey, P., y Wraith, A. (2004): «Development of copper quality: an historical perspective». *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol.113, n.º 1, pp. 25-37.

Merino, José P. (1981): *La Armada Española en el siglo xviii*. Madrid: Fundación Universitaria Española, pp. 294-298.

Miñano, Sebastián de (1829): S*uplemento al diccionario geográfico-estadístico de España y Portugal,* vol. 11. Madrid: Imprenta de Moreno, pp. 315-316.

Muntz, George F. (1832): «Patent specification for invention of an improved manufacture of metal plates, for sheathing the bottoms of ships». *Franklin Journal and American Mechanics´ Magazine,* n.º 16, pp. 195-196.

Newell, Edmund (1990): «Copperopolis: The rise and fall of the copper industry in the Swansea district 1826-1931», en *International competition and industrial change: essays in the history of mining and metallurgy 1800-1950*. Edición de Charles Harvey y Jon Press. London, pp. 93.

Newton, William (ed.) (1855): «On the composition of the sheathing of ships», en *The London Journal of Arts and Sciences; being a record of the progress of invention as applied to the arts,* vol.1. London, pp. 239-240.

Pattison, George (1829): «Notice of a patent for iron sheathing for ships». *Franklin Journal and American Mechanics Magazine,* vol. 8, pp. 94-96.

Percy, John (1861): «Copper sheathing y brass», en *Metallurgy: the art of extracting metal from their ores and adapting them to various purposes of manufacture - fuel, fire-clays, copper, zinc, brass, etc*. Edición de John Murray. London, pp. 505-624.

Percy, J.; Petitgand, E., y Ronna, A. (1867): «Fonte du cuivre: de l´elimination des metaux etrangers», en Traité complet de metallurgie. Paris- Liége: Librairie polytechnique de Noblet et Baudry, pp. 246-249.

PHILLIPS, W.; YARD, G., y STREET, L. (1818): *Transactions of the royal geological society of Cornwall,* vol. 1. London: Royal Geological Society of Cornwall, pp. 302-303.

RIVERA, Ignacio (2005): «Cobreado de casco con cinta autoadhesiva de cobre (1.ª parte)». *El Astillero*, n.º 10, pp. 26-29.

SCOTT, David (1991): «Microhardness Testing», en *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Edición de Irina Averkieff. Singapore, Los Angeles: The Getty Conservation Institute/ Archetype, pp. 82.

STANIFORTH, Mark (1985): «The introduction and use of copper sheathing a history». *The Bulletin of the Australian Institute for Maritime Archaeology,* vol. 9, n.º 1 y 2, pp. 21-22.

TORREJÓN, Juan (1993): «Innovación tecnológica y metalúrgica experimental: los forros de cobre en los buques de guerra españoles del siglo XVIII». *Actas de los IX Encuentros de Historia y Arqueología*. San Fernando: Fundación Municipal de Cultura.

WATT, Charles (ed.) (1841): *The chemist or reporter of chemical discoveries and improvements, and protector of the rights of the chemist and chemical manufacturer,* vol. 2I. London: For the Proprietors, and sold by R. Hastings, pp. 264-265.

WELD, Charles R. (1848): *A History of the Royal Society with memoirs of the president*, vol. 2, cap. 55. Cambridge, London: Parker, pp. 364.

WELLS, David A. (ed.) (1857): «On the quality of copper for the sheathing of ships», en *Annual of Scientific Discovery: year-book of facts in Science and art*. Boston: Gould and Lincoln, pp. 115-116.

Datación de plomo arqueológico mediante métodos electroquímicos

Antonio Doménech-Carbó
Departament de Química Analítica. Universitat de València
antonio.domenech@uv.es

María Teresa Doménech-Carbó
Institut de Restauració del Patrimoni. Universitat Politécnica de València

María Amparo Peiró-Ronda
Museu de Prehistòria de València

Resumen

Se describe una nueva metodología para la datación de piezas arqueológicas de plomo basada en la aplicación de técnicas electroquímicas de estado sólido. Por este procedimiento se obtienen señales características de los óxidos de plomo formados como productos de corrosión bajo condiciones de alteración en períodos dilatados de tiempo. La variación con el tiempo de estas señales se ajusta a la misma ley potencial que la reportada por Reich utilizando medidas de efecto Meissner en el estado superconductor del plomo. La calibración se ha llevado a cabo utilizando una serie de piezas conservadas en distintos museos de la Comunidad Valenciana cubriendo un intervalo temporal entre el siglo IV a. C. y la actualidad.

Palabras clave

Datación, plomo arqueológico, electroquímica de estado sólido, óxidos de plomo.

Abstract

A novel methodology for dating archaeological lead artifacts based on the solid state electrochemistry is described. This is based on the comparison of the height of specific voltammetric features from lead oxides formed as corrosion products under long-term alteration conditions. Time variation of such signals can be fitted to the same potential rate law as Reich using

measurements on the Meissner fraction in the superconducting state of lead. Calibration of the method was performed with the help of a series of well-documented, lead pieces from the funds of different museums of the Comunitat Valenciana (Spain) covering since the 4th century BC to nowadays.

Keywords

Dating, archaeological lead, solid state electrochemistry, lead oxides.

Introducción

El plomo es un metal ampliamente utilizado desde la antigüedad. Aunque inicialmente la explotación de sus minerales se dirigía a la obtención de plata mediante copelación, al menos a partir de la Edad de Hierro el plomo se utilizó para una gran variedad de aplicaciones, propiciadas en buena medida por su relativamente elevada resistencia a la corrosión (Pernicka, 1987).

La datación de objetos arqueológicos metálicos en general, y de plomo en particular, es un importante problema analítico cuya resolución, sin embargo, es extremadamente compleja. Los métodos de datación absoluta (Aitken, 1990; Renfrew, y Bahn, 1991): radiocarbono, estudio de las series radioactivas uranio-plomo y luminiscencia no son de aplicación directa en estos casos y solamente se ha aplicado la datación por carbono 14 a trazas de material orgánico adheridas a piezas de hierro, de forma que no se dispone de métodos de datación específicos para metales (Reich *et al*., 2003). En este contexto, los métodos de tipo químico, basados en la caracterización de materiales de corrosión pueden ser interesantes. El ejemplo más conocido es el de la obsidiana para la datación de materiales cerámicos (Friedman y Smith, 1970). En esta línea, Scholz *et al.* (1995) propusieron un método de datación de materiales cerámicos basado en medidas electroquímicas mientras que Reich *et al.* (2003) han llevado a cabo dataciones de plomo arqueológico a partir de medidas de efecto Meissner en el estado superconductor del plomo.

En este trabajo se describe un nuevo procedimiento para la datación de plomo arqueológico mediante el estudio de la respuesta electroquímica de las capas de corrosión en contacto con electrolitos acuosos. El método propuesto se basa en la denominada voltamperometría de micropartículas, técnica electroquímica de estado sólido desarrollada por Scholz *et al.* (2005) que permite el registro de la respuesta voltamperométrica de muestras sólidas. A destacar que se trata de un procedimiento extremadamente sensible y que requiere cantidades de muestra del orden del microgramo o incluso menor, lo que ha permitido su aplicación al campo arqueométrico y conservativo (Doménech *et al.,* 2009; Doménech, 2010). De hecho, esta técnica puede hacerse prácticamente no invasiva empleando la variante del «lápiz de grafito», que permite utilizar unos pocos nanogramos de muestra en el análisis (Doménech *et al*., 2011a). En este trabajo se presenta una serie de datos que complementan los primeros resultados dirigidos a la autentificación (Doménech *et al*., 2011b) y datación (Doménech *et al*., 2011c) de plomo arqueológico.

La metodología propuesta se basa en la idea de que el espesor de las capas de corrosión del plomo metálico aumenta progresivamente con el tiempo y que la tasa de aumento depende de las condiciones de conservación. En general, se puede distinguir entre una pátina primaria, que en el caso del plomo suele estar constituida por una capa impermeable de litargirio, formada por contacto con la atmósfera y que se genera durante el uso ordinario de la pieza, y una capa secundaria, de composición variable, (Sandu *et al*., 2006), que puede estar constituida por capas semipermeables de óxidos de plomo (Pavlov *et al*., 1968; 1970). Las diferentes capas de productos de corrosión proporcionan señales voltamperométricas diferenciadas (Doménech *et al*., 2011b) cuyos parámetros electroquímicos pueden correlacionarse con el tiempo de corrosión. Al igual que los restantes métodos de datación, la aplicación de esta metodología requiere una serie de condiciones: a) semejanza en la composición química de las muestras, b) semejanza en las condiciones de corrosión, c) uniformidad en el proceso de corrosión a lo largo del tiempo. El método requerirá la calibración a partir de una serie de muestras de cronología conocida, suponiendo que se verifican las anteriores condiciones.

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos para una serie de muestras procedentes del Museo de Prehistoria de Valencia, del Museo Arqueológico de Burriana, del Museo Municipal de Moncada y del Museo de Bellas Artes de Castellón. Como muestras se han utilizado fragmentos de plomo, de masas entre 0,02 y 0,10 g, accidentalmente

separadas de piezas de plomo arqueológico durante su proceso de extracción, transporte, limpieza y/o tratamiento conservativo por parte de arqueólogos y restauradores, conservados y catalogados en dichas instituciones museísticas. Todas las piezas originales se encontraron en enterramientos en terrenos calcáreos de la Comunidad Valenciana y mostraron pátinas de litargirio. Como criterios adicionales de selección se utilizaron la ausencia de tratamientos de conservación/restauración de la pieza y su no exposición en entornos museísticos. Esta última condición responde a la frecuente aparición de corrosión por ácidos orgánicos procedentes de productos lígnicos y materiales empleados en la exposición de piezas en los museos (Barrio *et al.,* 2009; Cano *et al.,* 2010), con la consiguiente alteración de la pátina original del objeto. La tabla 1 resume las características y edad estimada para las piezas originales.

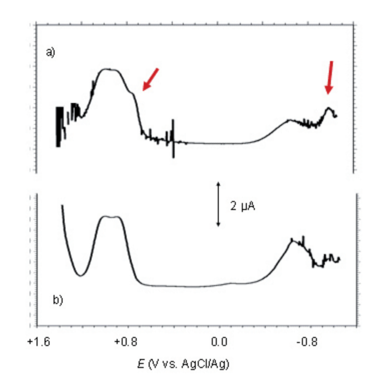


Figura 1. Voltamperogramas de onda cuadrada para muestras de: a) muestra de plomo ibérico procedente del Tossal de Sant Miquel, Llíria (S.12) y b) falsificación procedente del Mas de Is (Castellón), Barrido de potenciales iniciado a +1,45 V en la dirección de los potenciales negativos; altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz. Electrolito HAc/NaAc 0,50 M, pH 4,85.

Procedimiento experimental

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos conectada a un equipo CH I660C (Cambria Scientific). Todas las experiencias se llevaron a cabo a 25±1ºC en disoluciones tampón de ácido acético/acetato de sodio (HAc/NaAc) 0,50 M y pH 4,85 previamente desgasificadas por burbujeo de Ar durante 15 min. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo comercial de AgCl (3M NaCl)/Ag y como electrodo auxiliar uno de alambre de platino. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos de grafito impregnados de parafina (*paraffin-impregnated graphite electrodes*, PIGEs) preparados siguiendo el procedimiento descrito por Scholz *et al.* (2005), de diámetro 0,2 mm. La toma de muestra de llevó a cabo mediante la técnica *one-touch*, colocando verticalmente la barra de grafito, cuyo extremo se había pulido previamente por abrasión sobre papel, sobre la muestra y presionando sobre la misma durante 5 s con ayuda de una barra de acero de 100 g de masa. El electrodo así modificado se introdujo en la celda electrolítica de forma que solo el extremo modificado se mantuviese en contacto con el electrolito, llevándose así a cabo las medidas voltamperométricas. A fin de evitar contaminaciones, se utilizó un electrodo diferente para cada una de las muestras y el electrolito soporte se renovó tras realizar dichas medidas en cada una de ellas. Esta segunda precaución es conveniente ante la posible acumulación de iones Pb^{2+} en el electrolito como resultado de los procesos de disolución oxidativa/reductiva de plomo y sus productos de corrosión.

Resultados y discusión

Los electrodos modificados mediante la técnica descrita incorporan cantidades variables de muestra, de fracciones de microgramo, a juzgar por los valores de las intensidades de los picos voltamperométricos, que experimentan diferentes procesos electroquímicos dependiendo de las condiciones experimentales. La figura 1 muestra un voltamperograma de onda cuadrada representativo de los obtenidos para muestras arqueológicas cuando se efectúa un barrido de potenciales desde valores positivos hacia valores negativos respecto al electrodo de AgCl/Ag. En el voltamperograma aparecen dos picos solapados a +1,10 y +0,90 V acompañados de una inflexion a +0,75 V, seguidos de picos hacia -0,55 y -0,95 V con una inflexión más o menos acusada a -0,70 V. En las muestras de plomo contemporáneo, las señales a +0,75 y -0,70 V se encuentran ausentes y los picos a +1,10 y +0,90 V así como el registrado a -0,95 V, se encuentran muy disminuidos respecto al pico a -0,55 V. Estas características pueden apreciarse incluso en falsificaciones (véa-

Tabla 1
Muestras utilizadas en este estudio. MPV: Museu de Prehistòria de València; MAB: Museu Arqueològic de Borriana; MMM: Museu Municipal de Montcada; MBAC: Museu de Belles Arts de Castelló

Muestra	Edad/Tiempo estimado de corrosión (años)
Plomo contemporáneo, fragmento de conducción de los edificios universitarios (S.2)	50
Plomo contemporáneo, fragmento de conducción de los edificios (S.3)	70
Castell de Oropessa, fragmentos de perdigones (S.4)	1800-1810/200
Molí de Torreblanca, fragmento irregular de plomo de function incierta, MBAC (S.5)	XI-XII d. C./900
La Sarsadella, lamina con inscripciones, MBAC (S.6)	X-XI d. C./1000
Punta de l'Illa, Cullera, fragmento de lampadarium, MPV (S.10)	VI d. C./1500
Sant Gregori, lamina de plomo sin inscripciones, MAB (S.11)	I d. C./2000
Tossal de Sant Miquel, Llíria, lámina de plomo, MPV, cat. 237 (S.12)	IV-II a. C./2250
Tossal de Sant Miquel, Llíria, lámina de plomo, MPV, cat. 246, dep. 36 (S.13)	IV-II a. C./2250
La Bastida de les Alcusses. Moixent, lámina de plomo, MPV, UE 1011, dep. 273 (S.14)	IV a. C./2350
La Bastida de les Alcusses. Moixent, lámina de plomo, con orificios, MPV, UE 1000, dep. 274 (S.15)	IV a. C./2350
Tos Pelat, Montcada, lámina de plomo, MMM (S.16)	VI-IV a. C./2500

se la figura 1b) realizadas, bien con plomo de origen arqueológico sometido a manipulación, bien a partir de plomo contemporáneo sometido a procesos de envejecimiento acelerado.

Una indicación del origen del material de plomo puede obtenerse a partir de los datos electroquímicos utilizando las señales de redisolución anódica (o *stripping*) que se registran cuando se lleva a cabo un barrido de potenciales en sentido positivo. Como puede observarse en la figura 2, el plomo de origen contemporáneo muestra un pico de redisolución anódica hacia -0,50 V, eventualmente fraccionado en dos o más picos estrechamente solapados que corresponde a la oxidación del metal base y del depósito de plomo metálico generado electroquímicamente por reducción de la(s) pátina(s) de corrosión a iones Pb^{2+} en la disolución:

$$Pb\ (s) \rightarrow Pb^{2+}\ (aq) + e^{-} \quad (1)$$

Siendo (s) especies sólidas y (aq) especies en disolución acuosa. El plomo arqueológico presenta en general picos de *stripping* de plomo compuestos de varias señales solapadas y más anchos que los de plomo

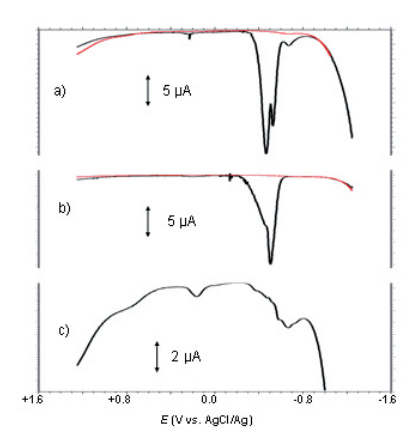


Figura 2. Voltamperogramas de onda cuadrada para muestras de: a) plomo contemporáneo, b) falsificación procedente del Mas de Is (Castellón), c) muestra de plomo ibérico procedente del Tossal de Sant Miquel, Llíria (S.12). Barrido de potenciales iniciado a -1.25 V en la dirección de los potenciales positivos; altura del escalón de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 10 Hz. Las líneas rojas corresponden a las líneas base obtenidas con electrodos no modificados. Electrolito HAc/NaAc 0,50 M, pH 4,85.

reciente y, además, muestra picos adicionales de *stripping* entre -0,20 y +0,40 V. Estos picos corresponden a la oxidación disolutiva de metales y semimetales que acompañan al plomo: arsénico, antimonio, bismuto y cobre, especialmente. Es notable la ausencia casi general de picos debidos a la plata, lo que es indicativo de que los minerales de plomo se procesaban cuidadosamente mediante procedimientos de copelación para obtener plata.

Desde el punto de vista electroquímico, las señales a +1,10 y +0,90 V de la figura 1 pueden atribuirse a la reducción de PbO_2 existente en la muestra y formado como resultado de la oxidación de las especies de plomo de la misma, ya que el barrido de potenciales se inicia a valores suficientemente positivos como para desencadenar estos procesos. El pico a +0,75 V, sin embargo debe atribuirse a la reducción del PbO_2 formado como resultado de la lenta oxidación de la pátina de litargirio de las muestras arqueológicas.

El proceso electroquímico detectado puede representarse como (Pavlov, 1968; Pavlov, y Monakhov, 1989):

$$PbO_2\,(s) + 2xH^+\,(aq) + 2xe^- \rightarrow PbO_{2-x}\,(s) + xH_2O \quad (2)$$

Las señales a -0,55, -0,70 y -0,95 V deben atribuirse a la reducción de plomo metálico de diferentes formas de litargirio formadas como resultado del pasivazo mediante mecanismos «termodinámico» y «cinético». En el primer caso, se forma una película con poros de pequeño tamaño que actúa como una membrana semipermeable que permite el paso de moléculas de agua e iones H^+, OH^- y Pb^{2+}. En el segundo caso se forma una película mucho más porosa que permite una elevada movilidad iónica dando lugar a potenciales de reducción más negativos (Pavlov ý Popoda, 1970; Cai *et al.*, 1995). El resultado final es que aparecen diferentes señales que pueden ser representadas mediante la ecuación:

$$PbO\,(s) + 2H^+\,(aq) + 2e^- \rightarrow Pb\,(s) + H_2O \quad (3)$$

Durante su manipulación habitual en el entorno atmosférico, las piezas de plomo adquieren la pátina semipermeable responsable del pico a -0,55 V, que se registra sistemáticamente en todas las muestras. Dependiendo de las condiciones de corrosión, sobre esta pátina se genera una o más capas de productos de corrosión de porosidad, composición química y grado de hidratación variable. Debe señalarse a este respecto que la interacción entre el metal y los agentes (químicos y/o biológicos) corrosivos puede ir acompañada de procesos pedológicos (recristalización, segregación y desegregación, cementación, monolitización) por lo que las capas de corrosión pueden poseer una composición y estructura muy variables. En general, la pátina primaria, formada durante el período operativo de las piezas en contacto con la atmósfera irá acompañada de una pátina secundaria formada en las etapas iniciales de pedologización y de una pátina terciaria resultante de procesos de difusión/segregación/deposición (Sandu *et al.*, 2006). En este contexto, la pátina primaria, usualmente compuesta por litargirio, daría lugar a la señal a -0,55 V (I), mientras que las pátinas secundaria y terciaria, que pueden incorporar diferentes productos de corrosión como $PbSO_4$ o $PbCl_2$ susceptibles de identificación por vía electroquímica (Doménech *et al.*, 2011a), darán lugar a las señales a -0,70 y -0,95 V (II).

La base para la metodología de datación propuesta responde a la hipótesis de que la capa porosa de corrosión experimenta un crecimiento continuado a lo largo del proceso corrosivo de manera que, si éste se produce de forma uniforme sobre la pieza y bajo condiciones esencialmente invariables, el espesor de esta capa, en términos relativos respecto a la pátina

primaria, debe aumentar a lo largo del tiempo de corrosión.

Esta variación puede determinarse como el cociente entre las áreas o las intensidades de pico de los respectivos procesos electroquímicos.

Supongamos en primer lugar que el proceso de corrosión puede describirse en términos de una celda electroquímica local constituida por el metal base, la película de corrosión y el par agua/oxígeno. En estas condiciones, la velocidad de corrosión puede expresarse mediante una ley potencial de tipo (Chilton, 1968):

$$dy_{corr} / dt = K_2 y_{corr}^{\alpha} \quad (4)$$

En esta ecuación, y_{corr} representa la masa de producto de corrosión formada por unidad de superficie y α y K_2 son constantes a determinar. La integración de la ecuación anterior entre $t = 0$, $y = 0$ y t, y, proporciona:

$$y_{corr} = [K_2 (1 + \alpha) t]^{1/(1+\alpha)} \quad (5)$$

Dado que los experimentos voltamperométricos no permiten fijar la cantidad de muestra transferida sobre el electrodo, solamente podemos utilizar las relaciones de áreas o intensidades de pico para obtener estimaciones cuantitativas de las diferentes especies involucradas.

En nuestro caso, es posible considerar que el cociente entre las áreas de pico (o las intensidades de pico) de las señales a -0,95 (II) y -0,55 V (I), i_{II}/i_I, es proporcional al cociente entre las cantidades por unidad de superficie de producto de corrosión total (secundario + primario) y primario, respectivamente, de forma que es posible escribir:

$$\frac{i_{II}}{i_I} = K_3 \frac{y_{base} + y_{corr}}{y_{base}} = K_3 (1+ \frac{y_{corr)}}{y_{base}} \quad (6)$$

Haciendo la suposición adicional de que la cantidad de pátina primaria por unidad de superficie, y_{base}, es esencialmente la misma para todas las muestras, se obtiene:

$$\frac{i_{II}}{i_I} = K_3 \{1+ K_4 [K_2 (1 + \alpha)t]^{1/(1+\alpha)}\} \quad (7)$$

Esta ecuación permite correlacionar el cociente entre las intensidades o áreas de pico de los procesos I y II con el tiempo de corrosión, lo que permitiría obtener una curva de calibración a partir de los datos electroquímicos obtenidos para una serie homogénea de muestras de tiempo de corrosión conocido.

La figura 3 presenta la variación, en escala doble logarítmica, del cociente iII/iI con el tiempo de corrosión, tcorr, para las muestras estudiadas. Puede apreciarse que existe una correlación satisfactoria y que los datos experimentales pueden ajustarse a la ecuación (7) tomando α = 0,070, valor coincidente para el obtenido por Reich *et al.* (2003) para la corrosión de plomo utilizando medidas de superconductividad.

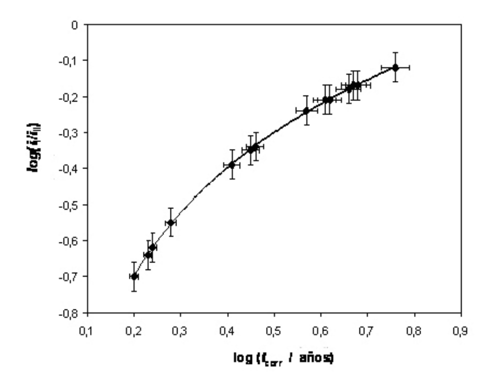


Figura 3. Variación del cociente i_I/i_{II} con el tiempo de corrosión, en escala doble logarítmica, para la muestras objeto de estudio utilizando los datos electroquímicos obtenidos en condiciones como las de la figura 1.

Una relación similar podría establecerse a partir de los picos a +1,10 y +0,90 V (III) y el pico a +0,75 V (IV). En este caso, la aparición del pico IV a +0.75 V puede asociarse al progreso de una reacción química de tipo:

$$PbO\ (s) + O_2 \rightarrow PbO_2\ (s) \quad (8)$$

Reacción que puede venir favorecida por la presencia de otros elementos que facilitan la reacción bajo ciertas condiciones, jugando un papel crucial la difusión de oxígeno a través de la pátina de corrosión (PAVLOV and MONAKHOV 1989). En estas condiciones, el cociente entre las intensidades de pico i_{IV}/i_{III} puede considerarse proporcional a la masa de PbO_2 generada por unidad de superficie, y_{IV}, a expensas de

la pátina de corrosión secundaria, lo que permitiría utilizar una expresión aproximada:

$$\frac{i_{IV}}{i_{III}} = K_5 \frac{y_{IV}}{y_{corr} - y_{IV}} = K_5 \frac{[K_6(1+\beta)t]^{1/(1+\beta)}}{[K_2(1+\alpha)t]^{1/(1+\alpha)} - [K_6(1+\beta)t]^{1/1+\beta)}} \quad (9)$$

Bajo la suposición de que la formación de PbO_2 sigue una cinética independiente, igualmente de tipo potencial, y más lenta que la de la formación de la pátina secundaria. En este caso, sin embargo, los datos experimentales parecen ajustarse más bien a una cinética de tipo difusivo, frecuente en las reacciones en fase sólida o en interfaces sólido/gas (Schmalzried, 1995; Dann, 2000), de forma que el cociente entre las áreas (o intensidades) de pico, i_{IV}/i_{III}, parece aumentar proporcionalmente a $t_{corr}^{1/2}$, como muestra la figura 4.

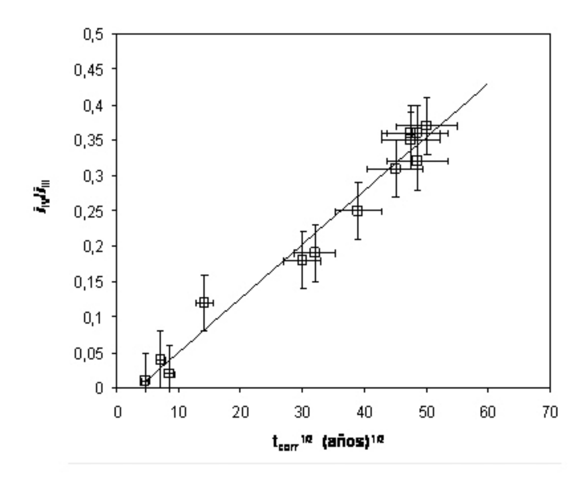


Figura 4. Variación del cociente i_{IV}/i_{III} con la raíz cuadrada del tiempo de corrosión para la muestras objeto de estudio utilizando los datos electroquímicos obtenidos en condiciones como las de la figura 1.

Los datos electroquímicos que se recogen en las figuras 3 y 4 pueden proporcionan curvas de calibrado para el establecimiento de un proceso de datación de plomo arqueológico. Subsidiariamente, el empleo de estos datos proporciona un criterio de autentificación de piezas dudosas o que hayan sido sometidas a procesos de limpieza, restauración o reutilización, ya que, en estos casos, los puntos en el diagrama –tomando el tiempo de corrosión estimado para la pieza– caen claramente fuera de los puntos en las anteriores curvas de calibrado (Do ménech *et al.*, 2011c).

Hay que insistir, sin embargo, en que los procedimientos de datación aquí expuestos involucran una serie de hipótesis simplificadoras: a) se trata de materiales de similar composición; b) el proceso de corrosión se ha llevado a cabo bajo condiciones uniformes; c) el mecanismo y condiciones de corrosión ha sido similar para todas las muestras; d) las muestras no han sido sometidas a procesos de limpieza o envejecimiento. En particular, las muestras aquí estudiadas proceden de un área geográfica relativamente restringida y han sufrido un proceso de corrosión en contacto con suelos calcáreos. Es evidente, por tanto, que la validez de las dataciones realizadas en base a las curvas de calibrado anteriores está condicionada al nivel de cumplimiento de las condiciones precedentes.

Dentro del supuesto más favorable, es posible realizar una estimación de la incertidumbre asociada a la datación temporal derivada de este procedimiento. Esta vendría determinada por el error asociado a la medida de las intensidades o áreas de pico y por el error en el calibrado, derivado de la dispersión de los datos utilizados para tal fin y de posibles sesgos en la datación de las muestras utilizadas para la calibración. Para el caso del empleo de la ecuaciçon 7, el error relativo asociado a la medida de tiempo, $\Delta t/t$, puede obtenerse como:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{K_3\{1+K_4[K_2\gamma t]^{1/\gamma}\}(\Delta r/r)+K_4[K_2\gamma^{-(1+2\alpha)/\gamma)}t^{1/\gamma}][1nt - 1n\gamma + \gamma\, 1nk - 1](\Delta\alpha/\alpha}{\gamma^{-\alpha/\gamma} K_4[K_2t]^{1/(1+\alpha)}} \quad (10)$$

siendo $\gamma = 1+\alpha$. La expresión anterior tiene en cuenta los errores relativos asociados a la medida del co-

ciente i_I/i_{II}, representado como Δr/r, y el asociado al propio calibrado, condensado en la incertidumbre del parámetro cinético α, expresado como Δα/α. Una estimación razonable del error en la datación utilizando los datos de la figura 3 proporciona un error que dependería de la edad de la pieza y que sería del orden de 150 años para las muestras más antiguas utilizadas en este estudio (Doménech *et al.*, 2011c). Para el caso de un comportamiento difusivo como el que sugieren los datos reflejados en la figura 4, el error relativo en la estimación temporal, αt/t, sería, simplemente, el doble del error relativo en la medida del cociente i_{IV}/i_{III}. Suponiendo que los errores absolutos en la medida de ambas intensidades fueran esencialmente los mismos, el error relativo en la medida del cociente i_{IV}/i_{III} debería variar con la edad de la pieza, arrojando estimaciones próximas a las obtenidas con el método anterior.

Debe hacerse finalmente hincapié en que, estrictamente, en todo el tratamiento aquí expuesto se trabaja con el tiempo de corrosión, entendido como el transcurrido a lo largo del proceso de formación de las pátinas secundaria y terciaria tras la formación de una pátina primaria durante el tiempo más o menos prolongado de vida útil de la pieza arqueológica considerada. La identificación del tiempo de corrosión con la edad de la pieza será válida como buena aproximación en la medida en que la pieza se haya visto sometida a la corrosión secundaria y terciaria transcurrido un tiempo breve en comparación con su edad. Esta parece una aproximación razonable en las muestras utilizadas en este estudio, encontradas en contextos arqueológicos que permiten suponer un contacto temprano con suelos calcáreos tras su período funcional «atmosférico».

Conclusiones

El registro de la respuesta voltamperométrica de muestras nanoscópicas procedentes de piezas de plomo arqueológico proporciona señalas características de la composición del material y de sus capas de corrosión. Dichas señales corresponden a procesos electroquímicos de reducción de las diferentes pátinas de corrosión y de la redisolución anódica del metal. Tomando como base una serie de hipótesis simplificadoras relativas a la uniformidad de las condiciones y tipo de corrosión, es posible establecer relaciones numéricas entre la intensidad de diferentes procesos electroquímicos y el tiempo de corrosión de las piezas, lo que en último término y tras el correspondiente calibrado con muestras inequívocamente datadas, establecer procedimientos de datación de plomo arqueológico.

Bibliografía

Aitken, Martin J. (1990): *Science-Based Dating in Archaeology*. New York: Longman.

Barrio, J.; Chamón, J.; Pardo, A. I., y Arroyo, M. (2009): «Electrochemical techniques applied to the conservation of archaeological metals from Spain: a historical review». *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, n.º 11, pp. 1767-1776.

Cai, W. B.; Wan, Y. Q.; Liu, H. T., y Zhou, W. F. (1995): «A study of the reduction process of anodic PbO2 film on Pb in sulfuric acid solution». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 387, n.os 1-2, pp. 95-100.

Cano, E.; Lafuente, D., y Bastidas, D. M. (2010): «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review». *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, n.º 3, pp. 381-391.

Chilton, John P. (1968): *Principles of Metallic Corrosion*. London: The Royal Institute of Chemistry.

Doménech, Antonio (ed.) (2010): «Electrochemistry for Conservation Science». *Journal of Solid State Electrochemistry,* vol. 14, n.º 3, pp. 349-351.

Doménech, A.; Doménech, M. T., y Costa, V. (2009): *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Berlin: Springer.

Doménech, A.; Doménech, M. T.; Peiró, M. A., y Osete, L. (2011): «**One-Touch Voltammetry of microparticles for the identification of corrosion products in archaeological lead**». *Electroanalysis*, vol. 23, n.º 6, pp.1391-1400. (Doi: 10.1002/elan.201000739).
— (2011): «Electrochemistry and authentication of archaeological lead using voltammetry of microparticles: application to the Tossal de Sant Miquel iberian plate". *Archaeometry*, vol. 53, n.º 6, pp. 1193–1211. (Doi: 10.1111/j.1475-4754.2011.00608.x).
— (2011): «Dating archeological lead artifacts from

measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles». *Analytical Chemistry*, vol. 83, n.º 14, pp. 5639–5644. (Doi: 10.1021/ac200731q).

Friedman, I., y Smith, R. L. (1960): «A New Dating Method Using Obsidian: Part I, The Development of the Method». *American Antiquity,* n.º 25, pp. 476-522.

Pavlov, Dmitri (1968): «Processes of formation of divalent lead oxide compounds on anodic oxidation of lead in sulphuric acid». *Electrochimica Acta*, n.º 13, pp. 2051-2061.

Pavlov, D.; Monakhov, B.; Maja, M., y Penazzi, N. (1989): «Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect)». *Journal of The Electrochemical Society,* n.º 136, pp. 27-33.

Pavlov, D., y Popoda, R. (1970): «Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode». *Electrochimica Acta*, n.º 15, pp. 1483-1491.

Pernicka, Ernst (1987): «Erzlagerstätten in der Ägäis und ihre Ausbeutung in Altertum: Geochemische Untersuchungen zur Herkunftbestimmung archäologischer Metallobjeckte». *Jahrbuch des Römish-_Germanishen Zentralmuseums*, n.º 34, pp. 607-714.

Reich, S.; Leitus, G., y Shalev, S. (2003): «Measurement of corrosion content of archaeological lead artifacts by their Meissner response in the superconducting state: a new dating method». *New Journal of Physics,* vol. 5, pp. 99.

Renfrew, C., y Bahn, P. (1991): *Archaeology: Theory, Methods and Practice*. London: Thames & Hudson.

Sandu, I.; Marutoiu, C.; Sandu, I. G.; Alexandru, A. y Sandu, A. V. (2006): «Authentication of old bronze coins. I. Study on archaeological patina». *Acta Universitatis Cibiniensis. Seria F Chemia*, n.º 9, pp. 39-53.

Scholz, F.; Schröder, U., y Gulabowski, R. (2005): *Electrochemistry of immobilized particles and droplets.* Berlin: Springer.

Scholz, F.; Schröder, U.; Meyer, S.; Brainina, K. Z.; Zakharchuk, N. F.; Sobolev, N.V., y Kozmenko, O. A. (1995): «The electrochemical response of radiation defects of non-conducting materials. An electrochemical access to age determinations». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n.º 385, pp. 139-142.

Evaluación del estado de conservación del patrimonio arqueológico subacuático mediante las velocidades y potenciales de corrosión. Protección con ánodos de sacrificio

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz
manuel.bethencourt@uca.es

Tomás Fernández-Montblanc
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio comparativo del estado de conservación en el que se encuentran las piezas de artillería y las anclas de dos pecios pertenecientes a los navíos franceses Fougueux y Bucentaure, hundidos respectivamente el 22 y 23 de octubre de 1805 tras la Batalla de Trafalgar (Cádiz, España). En ambos yacimientos se seleccionaron algunos de estos grandes objetos de hierro como testigos o blancos, con el fin de conocer su estado de conservación actual y estimar las perspectivas de permanencia en el medio, según dicta la Convención de la UNESCO sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático. En una primera fase se realizaron las tareas de desconcreción parcial que permitieron llevar a cabo mediciones *in situ* del pH y del potencial de corrosión Ecorr siguiendo un método patentado por el autor. Estos datos permitieron conocer el grado de estabilidad de cada objeto y realizar una predicción sobre su futuro estado de conservación. La predicción se realizó mediante la aplicación de la relación lineal existente entre el logaritmo de la velocidad de corrosión (V_{corr}) y el potencial de corrosión del hierro en agua de mar (E_{corr}) $\log V_{corr} = M \bullet_{Ecorr} + C$, siendo M y C los parámetros del ajuste lineal. Los resultados obtenidos han permitido proponer, en una segunda fase, un método de protección *in situ* basado en el empleo de protección catódica con de ánodos de Zn. Con la aplicación de estos ánodos de sacrificio se ha conseguido desplazar los potenciales de corrosión del hierro hacia la zona de inmunidad del Diagrama de Pourbaix. Por otro lado, se ha observado un aumento del pH, que demuestra que el flujo de electrones dentro del cañón causa una disminución de los niveles de acidez en la disolución atrapada en la interfase metal-concreción debido a los procesos de evolución de hidrógeno.

Palabras clave

Ánodos de sacrificio, arqueometalurgia, fundición de hierro, potencial de corrosión, velocidad de corrosión.

Abstract

This paper presents the results of the comparative study of the conservation status of the guns and anchors of two shipwrecks belonging to the French navy, Fougueux and Bucentaure sunken, respectively, on 22th and 23th October of 1805, after Battle of Trafalgar (Cádiz, Spain). Some of these large iron objects were selected in both sites as witnesses or white, to know their current condition and to estimate the prospects of remaining in the medium, as dictated by the UNESCO in the Convention on the Protection of Underwater Cultural Heritage. In the first phase were carried out partial de-concretion task which allowed to conduct *in situ* measurements of pH and corrosion potential E_{corr}, following the method patented by the author. These data allowed to determine the degree of stability of each object and make a prediction about its future condition. The prediction was made by applying the linear relationship between the logarithm of the corrosion rate (V_{corr}) and the corrosion potential of iron in seawater (E_{corr}) $\log V_{corr} = M \bullet E_{corr} + C$, where M and C are parameters of the linear fit. In a second phase, a method of *in situ* protection based on the use of cathodic protection with zinc anodes was proposed. Application of these sacrificial anodes has moved the iron corrosion potential toward the immunity area of Pourbaix diagram. On the other hand, it has been observed an increase in pH, which shows that the flow of electrons inside the object causes a decrease in the levels of acidity in the solution trapped in the metal-concretion interface due to hydrogen evolution process.

Keywords

Sacrificial anodes, Archaeometallurgy, cast-iron, corrosion potential, corrosion rate.

Introducción

Los fondos marinos de la Península Ibérica española y las Islas, con más de 3500 km de costa, cuentan con una excepcional riqueza cultural (pecios, restos portuarios y constructivos, fondeaderos, etc.), propiciada por la estrecha relación histórica mantenida con y por el mar. Esta particular parcela del patrimonio, y cualquier política que se establezca sobre el mismo, no puede ser entendida si no es en relación con el medio ambiente que la rodea y su influencia sobre los objetos en función de su naturaleza material y periodo de exposición. Las peculiares condiciones físico-químicas que se dan en el medio subacuático, han permitido, en la mayoría de los casos, que se alcance un grado de estabilidad en estos restos materiales que no se ha llegado a establecer en los registros arqueológicos terrestres, permitiendo que cada uno de los yacimientos que componen el PAS sea un ejemplo único e irrepetible (Florian, 1987: 7-15).

Con el aumento de los descubrimientos de naufragios y otras estructuras sumergidas, hay una creciente necesidad de desarrollar métodos alternativos de almacenamiento y estabilización de estos hallazgos arqueológicos. El problema que se plantea es triple: en primer lugar, el almacenamiento inicial, la estabilización y la conservación de dichos hallazgos son muy costosos; en segundo lugar, su completa y adecuada conservación depende en gran medida de la disponibilidad de recursos humanos o materiales o de técnicas todavía inexistentes; en tercer lugar, no siempre es conveniente o necesario excavar un yacimiento sumergido, puesto que una parte de los recursos culturales puede ser gestionada y estabilizada *in situ*. No hay que olvidar que la excavación es un proceso destructivo y de elevado coste y, por tanto, debe ser la solución elegida sólo cuando los objetos o la información obtenida son únicas o corren el riesgo de desaparecer. Esta filosofía sobre la preservación *in situ* ha sido refrendada en el Artículo 2 del Anexo de la Convención de la UNESCO sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático, que establece: «La preservación *in situ* del patrimonio cultural subacuático deberá considerarse la opción prioritaria antes de autorizar o emprender actividades dirigidas a ese patrimonio» (UNESCO-UCH, 2001). Este convenio fue ratificado por España en 2005.

Este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio, *Arqueomonitor*, que pretende estudiar en qué

medida la formación, conservación o degradación de los yacimientos arqueológicos está influenciada por las variables ambientales del medio marino, empleando para ello dos pecios de la misma cronología sometidos a condiciones ambientales muy diferentes. En concreto en este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio comparativo de las piezas de artillería y las anclas en ambos yacimientos. Los resultados obtenidos, permitirán diseñar nuevos métodos de protección *in situ* de los yacimientos y sus elementos, y desarrollar modelos predictivos de permanencia (Johnson *et al.*, 2006: 54-57) a través del conocimiento de los materiales y del análisis de los factores de riesgo impuestos por el medio marino.

Material y métodos

Los yacimientos arqueológicos elegidos para el estudio pertenecían a la escuadra combinada Hispano-Francesa de la Batalla de Trafalgar (1805). El pecio del Bajo del Chapitel se asocia con el Navío S. M. I. Bucentaure, construido en 1804 en el astillero de Toulon. Sin gobierno ni velamen, se hundió el día 23 de octubre de 1805 a causa de un fuerte temporal que lo envió contra los arrecifes situados frente a Cádiz a una profundidad media de 14 metros. En la actualidad, este pecio cuenta con un total de 22 cañones de hierro de diferentes calibres, restos de un ancla, así como numerosas piezas metálicas y elementos estructurales propios de un navío de finales del siglo XVIII-principios del XIX. Asentados sobre un fondo rocoso, la mayoría de los restos están expuestos y sometidos a condiciones hidrodinámicas poco energéticas debido al resguardo que le proporciona su localización, dentro del saco externo de la Bahía de Cádiz, y a una dinámica sedimentaria poco intensa. Esto sugiere condiciones principalmente aeróbicas, y se puede considerar un yacimiento estable. Mientras, el pecio de Camposoto se asocia al Navío S.M.I. Fougueux, construido en 1785 en el astillero de Lorient y hundido el 22 de octubre de 1805. En el mismo se conservan 25 cañones, un ancla y una parte importante del maderamen del casco. Se asienta sobre un fondo de arena, expuesto a una dinámica sedimentaria muy intensa, con exposición alterna a temporales de suroeste y oeste, y bajo la influencia del canal de marea del caño de Sancti-Petri. Estas condiciones no impiden un alto nivel de sedimentación que facilita las condiciones anaeróbicas en aquel material que se encuentra enterrado. Por otro lado, la parte expuesta del pecio presenta una elevada concentración de organismos incrustantes. Todo ello hace que podamos considerarlo un yacimiento inestable.

Con el paso del tiempo, sobre los cañones y anclas localizados en estos yacimientos se ha desarrollado una gruesa capa de concreción, de origen biológico y mineral, que oculta la información arqueológica (leyenda del número de serie, sellos de fundición, etc.) que todavía pueden estar presentes sobre la zona grafítica (fig. 1) impidiendo la fase documental del objeto. También se ha comprobado que esta capa de concreción actúa como una capa de protección frente a la corrosión, reduciendo considerablemente la velocidad de corrosión del hierro en agua de mar, y pudiendo llegar a situar al metal en la denominada zona de pasividad del diagrama de Pourbaix (MACLEOD, 1995: 53-59; GREGORY, 1999: 164-173).

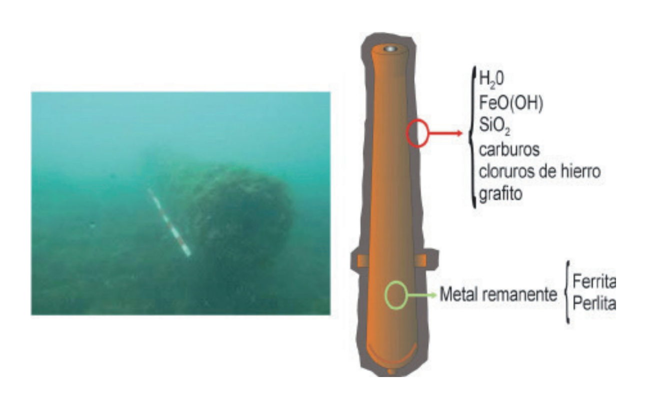


Figura 1. Cañón concrecionado en el yacimiento del Pecio de Chapitel. Simulación de un corte transversal. Fotografía y dibujo: Manuel Bethencourt Núñez.

El crecimiento de estas capas, que distorsionan la forma y dimensión real de los objetos, depende de múltiples parámetros físico-químicos que es necesario conocer: naturaleza metalúrgica del objeto que recubren, tipo de fondo sobre el que están depositados, características del agua del mar (oxígeno disuelto, salinidad, biota,…) posibilitando diferentes estados de conservación incluso en el mismo yacimiento. Mediante el método propuesto por Bethencourt *et al*aplicado con éxito en otros yacimientos (Bethencourt *et al.*, 2002,; Bethencourt *et al.*, 2007: 52), se ha podi-

do obtener información sobre este recubrimiento en distintos artefactos sin poner en peligro su integridad, y relacionar ciertas diferencias en su formación con la situación del objeto arqueológico en el fondo marino.

En ambos yacimientos se seleccionaron algunos de estos grandes objetos de hierro como testigos o blancos, con el fin de establecer su estado de conservación actual y las perspectivas de permanencia en el medio. En esta fase se realizaron las tareas de desconcreción parcial para las mediciones *in situ* del pH y del potencial de corrosión Ecorr siguiendo el método propuesto, que permitió conocer el grado de estabilidad de cada objeto y realizar una predicción sobre su futuro estado de conservación. La predicción se realizó mediante la aplicación de la relación lineal existente entre el logaritmo de la velocidad de corrosión (V_{corr}, mm/año) y el potencial de corrosión del hierro en agua de mar (E_{corr}, volts.) (Macleod, 1995: 53-59; Gregory, 1999: 164-173):

$$\log V_{corr} = M \bullet E_{corr} + C \qquad (1)$$

siendo M y C los parámetros del ajuste lineal. La velocidad de corrosión se estimó mediante la medida del espesor de la capa de la zona grafítica de la concreción divida por el número de años de inmersión del objeto. El espesor de la capa de concreción fue medido mediante un calibre, tras efectuar un orificio en la misma mediante el uso de un taladro neumático acoplado a una botella de aire comprimido según el procedimiento descrito en (Bethencourt *et al.*, 2002). Las medidas del potencial de corrosión se llevaron a cabo mediante un Bathycorrómetro Data Sheet H1 Buckleys Ltd., un potencíómetro catódico que permite determinar, de una manera constante y sencilla, la corrosión de las estructuras submarinas (fig. 2a). El electrodo de referencia empleado en este caso fue un Ag/AgCl. La medida de pH en el interior del taladro efectuado en la concreción se realizó usando un electrodo de pH para trabajo es tuberías a alta presión (6 atm) (fig. 2b).

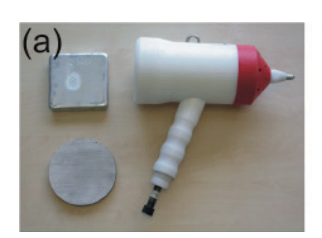




Figura 2. a) Baticorrómetro de Buckleys Ltd, b) sistema patentado empleado en (Bethencourt, 2007: 52). Fotografía: Manuel Bethencourt Núñez.

Resultados y discusión

Mediante el empleo del Baticorrómetro, se midieron los potenciales de corrosión (E_{corr}) asociados a cada uno de los objetos. Se realizaron un total de cuatro mediciones por cañón-ancla, distribuidas a lo largo de nueve meses, estableciéndose el valor medio de Ecorr para cada uno de ellos. El error máximo cometido entre las cuatro medidas de un mismo cañón no superó en ningún caso los +/- 25 mV, justificando el uso de la media. Igualmente, se realizó una medida del pH interior de la concreción inmediatamente después del proceso de taladrado con la herramienta neumática que permitió, además, conocer los espesores de la zona grafítica mediante el empleo de un calibre. A modo de ejemplo, se presentan algunos resultados en la tabla 1.

TABLA 1
Parámetros de corrosión *in situ*

Objeto	Espesor (mm)	V_{corr} promedio (mm/año)	E_{corr} (mV)	pH
		Chapitel		
Cañón 1	19	0,093	-0,567	5,92
Cañón 22	15	0,073	-0,580	6,01
Ancla	58	0,285	-0,484	4,58
		Fougueaux		
Cañón 4	50	0,246	-0,460	5,21
Cañón 9	46	0,226	-0,492	5,41
Ancla	64	0,315	-0,430	4,43

La ecuación (1) se resuelve de la siguiente manera para cada uno de los yacimientos:

Bucentaure: $\log V_{corr} = 2,5015\ E_{corr} + 0,3775$ (2a)
Fougueaux: $\log V_{corr} = 2,581\ E_{corr} + 0,5913$ (2b)

La variabilidad de la extensión de la corrosión en cada uno de los yacimientos queda representada en las figuras 3 y 4.

Los resultados obtenidos muestran que los cañones situados en el yacimiento del Fougueaux han es-

tado sometidos a mayores influencias corrosivas durante los dos siglos de exposición. La mayor energía de las condiciones dinámicas (influencias de oleaje, corrientes de marea, temporales) a las que se ve sometido el yacimiento del Fougueaux parece ser el mayor factor de deterioro de los materiales metálicos.

Así, mientras que la pérdida de material por corrosión uniforme de los cañones de Fougueaux es de 0,127 a 0,246 mm al año, las tasas anuales de deterioro en el Bucentaure son sensiblemente inferiores, de 0,073 a 0,118 mm.

Por otro lado, las concreciones biológicas asociadas a los cañones del Fougueaux son sensiblemente diferentes a las del Bucentaure. Así, en contraste con la capa de concreción calcárea uniforme y fina de los cañones del Fougueaux, de unos 5 mm de espesor promedio, los cañones del Bucentaure presentan una capa de concreción más densa y gruesa, de hasta 30 mm de espesor.

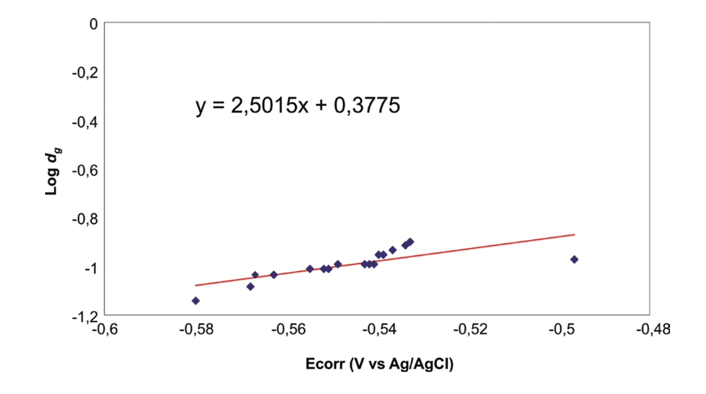


Figura 3. Curva del logaritmo de la velocidad de corrosión anual en los cañones de Chapitel vs E_{corr}.

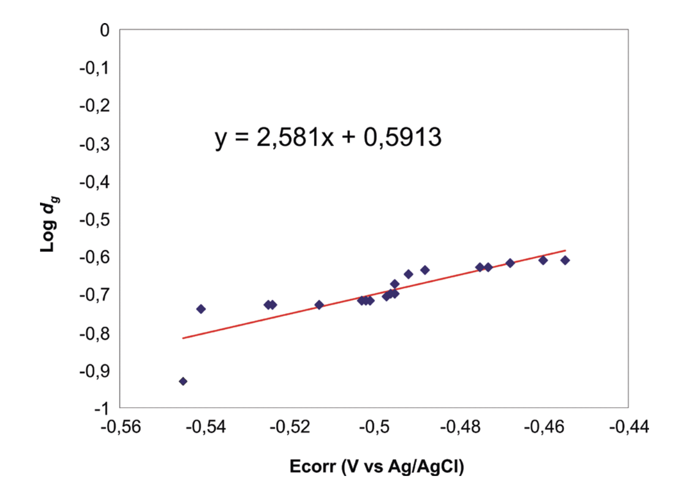


Figura 4. Curva del logaritmo de la velocidad de corrosión anual en los cañones del Fougueaux vs E_{corr}.

En el conjunto de los cañones del Bucentaure, los números 1, 3, 21 y 22, muestran unas capas de concreción en bandas, con alternancia de productos de corrosión de color negro, sintomático de las fluctuaciones que han podido sufrir en periodos de enterramiento-desenterramiento en el sedimento. Debido a la protección parcial en los periodos de enterramiento, estos cañones están menos corroídos que el resto de los de su entorno. Particularizando, esta diferencia de microambientes es mucho más pronunciada en el caso del cañón 21 que ha sufrido un escaso grado de corrosión en estos 203 años, con una profundidad de grafitización de solo 0,073 mm (3 veces menor que en el caso de los cañones algunos cañones del Fougueaux).

En el caso del Fougueaux, el examen del fondo marino muestra que los cañones 4, 5, 6, 9, 10, 12, 21, 22, 24 y 25 están localizados cerca de los bordes del arrecife o sobre la arena, donde el flujo de las corrientes es particularmente fuerte, y por lo tanto se ven sometidos a un más dinámico y erosivo que el del resto de los cañones, situados en las zonas altas del arrecife (como los cañones 15, 16, 17, 18 y 19). En el caso del yacimiento del Bucentaure, la situación orográfica y energética es más uniforme, dando lugar a comportamientos más homogéneos.

Los valores de potenciales de corrosión y pH presentados en la tabla anterior, se han situado sobre un diagrama de Pourbaix adaptado y simplificado a 18º C (fig. 5), temperatura anual promedio de ambos yacimientos. En el diagrama se representa en amarillo la región donde el ion ferroso Fe2+ es el estado del hierro termodinámicamente favorecido. Todos los objetos estudiados, incluyendo las anclas, están localizados en esta región de estabilidad, en la cual el metal se está corroyendo libremente en ausencia de cualquier capa de óxido protectora como Fe2O3•XH2O. El dominio del ion ferroso también es indicativo de que el ambiente bajo la capa de concreción es bajo en oxígeno (reductor), mientras que la cara vista al mar se asocia con un ambiente fuertemente oxigenado.

La oxidación de la matriz de metal para producir iones ferrosos parcialmente hidrolizados da la misma dependencia que fue observada empíricamente (MACLEOD, 1995: 53-59); por lo tanto, la ecuación:

$$Fe + H2O \rightarrow Fe(OH)^{+} + H^{+} + 2e^{-} \qquad (3)$$

debería dar la misma dependencia de los potenciales de corrosión sobre el pH, tal y como se ha obtenido experimentalmente. Pero si recurrimos al diagrama de

Pourbaix, observamos que los datos obtenidos no se encuentran en la zona estabilidad de los iones $FeOH^+$ y por lo tanto la ecuación (3) no es un reflejo exacto del proceso. Dado que la corrosión se está produciendo en agua de mar, un esquema de reacción más probable que incorpora iones cloruro en la corrosión de los productos es la siguiente (Macleod, 1995: 53-59):

$$2Fe + 2H_2O + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2 \bullet Fe(OH)_2 + 2H^+ + 4e^- \quad (4)$$

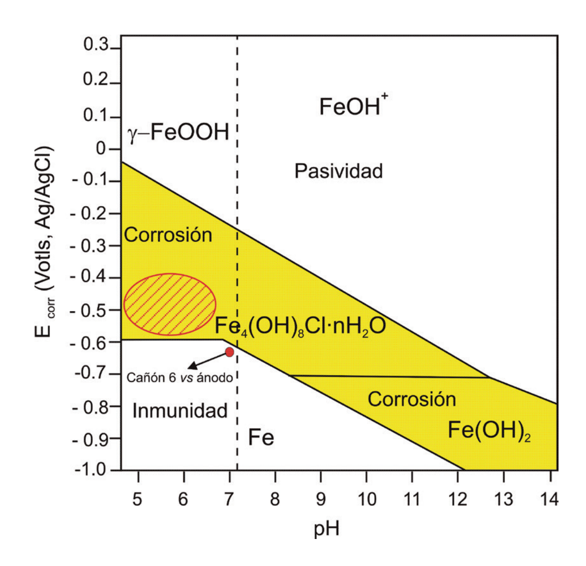


Figura 5. Diagrama adaptado y simplificado de Pourbaix para el hierro (18º C). El área sombreada encierra todos los datos.

El cloruro de hierro parcialmente hidrolizado similar al de la hipótesis planteada por (4) ($FeCl_2 \bullet Fe(OH)_2$) ha sido identificado como un importante producto intermedio de reacción en la corrosión de los ecosistemas marinos de hierro. La ecuación anterior da la misma dependencia de los potenciales de corrosión con el pH del microambiente como se ha observado experimentalmente. Por lo tanto, una tasa más rápida corrosión producirá una mayor acidificación en la superficie de la corrosión de metales que se encuentran por debajo de la concreción marina.

En cuanto a la concreción asociada a las anclas de ambos yacimientos, esta era de mayor espesor que la de los cañones de su entorno. El potencial de corrosión y el pH de las anclas las sitúan justo en el límite de la zona de estabilidad del agua, en lo que respecta a su reducción de hidrógeno. El estado de ambas anclas se puede describir como de elevada corrosión. Puesto que el hierro de forja del ancla (muy diferente de la fundición de un cañón) debe de tener un menor contenido en carbono, el hierro se encontrará en una forma más activa. Dado que no existen otras diferencias físicas o químicas en el medio donde se emplazan los cañones y las anclas en uno u otro yacimiento, la única causa justificable en el mal comportamiento frente a la corrosión de la última es la diferencia composicional.

Una vez reconocido el estado de conservación de los cañones, se decidió emplear un sistema de protección catódica en el cañón número 6 del Bucentaure, conectándolo eléctricamente a un ánodo de sacrificio mediante un cable de cobre recubierto. En la figura 6, se muestra el ánodo que, durante nueve meses, se ha empleado en este trabajo.



Figura 6. Ánodo de zinc empleado en el desarrollo del trabajo. Fotografía: Manuel Bethencourt Núñez.

Un ánodo de sacrificio puede estar compuesto por un metal como el zinc o una aleación de aluminio conectado eléctricamente al objeto a proteger, y con una mayor actividad que este en la escala de potenciales normales de reducción. Tras la conexión eléctrica se produce un flujo de electrones a través del cable desde el ánodo que se está corroyendo hacia el cátodo, en este caso el cañón, que queda protegido. La celda de corrosión se completa con el agua de

Tabla 2
Parámetros de corrosión *in situ* del cañón n.º 6 antes y después de la conexión al ánodo

Cañón n.º 6	Antes de protección	Tras 30 minutos	Tras 9 meses	ΔEcorr//ΔpH
Ecorr (mV)	-533 mV	-540 mV	-628 mV	95 mV
pH	5,50	-	7,2	1,7

Tabla 3
Velocidades de corrosión en el cañón n.º 6 antes y después de la conexión al ánodo

Cañón n.º 6	Antes de protección	Tras 30 minutos	Tras 9 meses
$Velocidad_{corr}$ (mm/año)	0,103	0,094	0,064
Δ $Velocidad_{corr}$	-	-8,74	-37,86

mar circundante, que cierra el circuito. El resultado final es la disminución del potencial de corrosión y de la velocidad de corrosión del cañón, mientras que el ánodo se va consumiendo y debe ser finalmente sustituido.

El ánodo fue unido eléctricamente al cañón mediante un taladro realizado a través de la concreción y la zona granítica hasta llegar a la superficie metálica remanente. En la tabla 2 se presentan los valores del potencial de corrosión previo del cañón n.º 6 del Bucentaure, antes y después de la incorporación del ánodo de sacrificio.

Del análisis de estos datos se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hacia la zona de inmunidad del hierro en agua de mar (ver fig. 5). Por otro lado, se observa un aumento del pH, que demuestra que el flujo de electrones dentro del cañón causa una disminución de los niveles de acidez en la disolución atrapada en la interfase metal-concreción debido a los procesos de evolución de hidrógeno. Algunos autores sostienen que el cambio de moralidad en el objeto puede conllevar al inicio de los procesos de removilización de cloruros, extremo éste que no ha podido certificarse. Si bien teóricamente es posible, habría que tener en cuenta la fuerza electromotriz de los iones Cl^-.

El efecto del ánodo sobre el cañón n.º 6 puede estimarse, teniendo en cuenta la ecuación 2a, con los resultados experimentales mostrados en la tabla anterior como base para establecer una comparación antes y después de la introducción del ánodo. Mediante la sustitución del valor del potencial de corrosión de la tabla 1 en la ecuación 2, se obtiene el valor de la velocidad de corrosión del cañón n.º6 en el momento en el que se encontraba conectado al ánodo de sacrificio.

Mediante la comparación de la velocidad de corrosión recogida en la tabla 1 y la velocidad promedio de corrosión obtenida al conectar el ánodo, se obtiene el valor del porcentaje de velocidad de corrosión, negativo en caso de éxito, positivo si el sistema empleado es perjudicial para el cañón (ej. sobreprotección catódica). Estos datos quedan recogidos en la tabla 3.

Los datos obtenidos para el cañón n.º 6 indican que el uso del ánodo fue efectivo al obtenerse una notable disminución de la velocidad promedio de corrosión y el porcentaje de velocidad de corrosión.

Conclusiones

Este trabajo aporta un nuevo elemento de utilidad en las técnicas de conservación y documentación arqueológica aplicadas a la gestión y conocimiento científico del PAS. Del análisis de los datos de E_{corr} y pH es posible determinar qué restos son más susceptibles a una degradación acelerada y así iniciar en estos las medidas de protección. Las medidas *in situ* realizadas en el Fougueaux indican que algunas piezas se corroen a una velocidad mayor, pudiendo asociarse estos procesos a la hidrodinámica de la zona, con intensas corrientes marinas en las zonas de veril de este yacimiento. Por otro lado, mientras que los cañones del Bucentaure están bien conservados y la información arqueológica en la zona grafítica está garantizada, los detalles de la superficie original del ancla, caso de existir, están en peligro debido al mal comportamiento de su metal remanente, basado en un hierro de forja con bajo contenido en carbono.

Si la gestión de estos objetos pasa finalmente por la conservación en el propio yacimiento, el empleo

de ánodos de sacrificio ha demostrado ser una herramienta eficaz para el mantenimiento de las condiciones de estabilidad. No se ha podido demostrar, sin embargo, que tal y como afirman algunos autores, el uso de estos ánodos conlleve tratamiento alguno de estabilización o inicio de los procesos de decloruración en el mismo yacimiento.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, en el proyecto Arqueomonitor, referencia CTM2010-16363.

Bibliografía

Bethencourt, M.; Botana F. J., y Marcos, M. (2002): «Sistema combinado para el registro y la conservación arqueológica subacuática *in situ*». España. Patente de invención n.º 2221525, 2002-05-24.

Bethencourt, M.; Romero-Pastor, J.; Rodríguez-Romero, M. J., y Muñoz-Mas, C. (2007): «A new non-destructive technique for the assessment and protection of the underwater marine archaeological». *I International symposium in marine sciences Spanish GLOBEC - IMBER (Valencia, 28-31st march 2007)*, pp. 52.

Florian, Mary Lou E. (1987): «The underwater environment». *Conservation of marine archaeological objects*. Edición de Collin Pearson. New York: Butterwoth&Co, pp. 7-15.

Gregory, David (1999): «Monitoring the effect of sacrificial anodes on the large iron artefacts on Duart Point wreck, 1997». *The International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 28, n.º 2, pp. 164-173.

Johnson, D.; Wilson, B. M.; Carr, J. D.; Rusell, M. A.; Murphy, L. E., y Conlin, D. L. (2006): «Corrosion of steel shipwreck in the marine environment: USS Arizona - Part 2» *Materials Perform*. November, pp. 54-57.

Macleod, Ian D. (1995): «In situ corrosion studies on the Duart Point wreck, 1994». *The International Journal of Nautical Archaeology*, vol. 24, n.º 1, pp. 53-59.

UNESCO-UCH (2002): «Convención sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático». Resolución aprobada, previo informe de la Comisión IV, en la 20ª sesión plenaria, el 2 de noviembre de 2001. *Actas de la Conferencia General, 31ª reunión (París, 15 de octubre - 3 de noviembre de 2001)*. París: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, pp. 53-66.

Análisis mediante XRF de una cruz procesional medieval de plata originaria de Italia central

Clodoaldo Roldán García
Instituto de Ciencia de Materiales,
Universidad de Valencia
Clodoaldo.Roldan@uv.es

Marco Ferretti
CNR, Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali, Roma

Claudia Polese
Dipartimento di Chimica, Università di Roma-La Sapienza, Roma

Irene Sabatini
Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Storia delle Arti e dello Spettacolo, Firenze, Italia.

Resumen

Las cruces procesionales de plata son objetos de culto litúrgico que, por su naturaleza y función, han estado sometidas a reparaciones y operaciones de mantenimiento periódicas. Por lo tanto, además de la técnica de fabricación y, en cierta medida la datación, la historia de estos objetos debe ser investigada desde el punto de vista del análisis y composición de los materiales que los integran. Además, dada su catalogación como Bienes de Interés Cultural, esta investigación ha de realizarse mediante técnicas no destructivas, lo cual convierte a la fluorescencia de rayos-X (XRF) en una elección casi ineludible entre las técnicas potencialmente aplicables. No obstante, la peculiar estructura de las cruces de plata, compuestas por un soporte de madera recubierto por una lámina de plata dorada decorada con esmaltes, hace que la aplicación de esta técnica no sea sencilla, ya que la señal de fluorescencia contiene la contribución de todas las capas (sustrato de plata, dorado y/o esmalte) incluidas en el volumen analizado.

Palabras clave

Fluorescencia de rayos-X, materiales multicapa, parámetros fundamentales, cruces procesionales medievales, plata dorada, esmaltes.

Abstract

Silver processional crosses are objects of liturgical worship, which by their nature and function have been subjected to repairs and periodic maintenance. Therefore, not only the manufacturing technique, but also the history of these objects can be effectively investigated through the analysis of the constituent materials. As for most of the art objects, the analysis of the cross has to be performed by means non-destructive techniques. Among the potentially applicable techniques, X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is one of the best choices. However, the peculiar structure of the silver crosses, made of a gilded silver sheet and decorated with enamel, makes the application of this technique not easy because the fluorescence signal contains the contribution of all layers or strata (substrate of silver, gold and / or enamel) included in the volume analyzed.

Keywords

X-ray fluorescence, multilayer materials, fundamental parameters, medieval processional cross, silver gilt, enamels.

Introducción

La cruz procesional de la iglesia de Santa María en Valle Porclaneta (Rosciolo, L'Aquila) está actualmente expuesta en el Museo d'Arte Sacra della Marsica (Celano, L'Aquila) y forma parte, junto a la cruz de Borbona (Rieti) y a la de San Elpidio (Rieti), de una serie de artículos religiosos que presentan una gran afinidad técnica, iconográfica y estilística. Cuando se compara con otros objetos de clara procedencia «abruzzese», se observan evidentes diferencias, relacionadas principalmente con las soluciones adoptadas en su manufactura, que han inducido entre los historiadores del arte posiciones divergentes respecto a su procedencia (Berardo, M., 1991: 359-445; Fabrizi, 1929: 393-400; Lipinsky, 1967:123-134; Mattiocco, 2004: 123-129; Mattiocco, 2008:53-58; Nardecchia, 2004: 93-124; Romano, 1927: 98-100; Sabatini, 2009: 309-310).

La procedencia de la cruz de Rosciolo (fig. 1), compuesta de láminas metálicas aplicadas sobre un soporte de madera y decorada con «formelle» de plata y esmalte traslucido, siempre ha sido controvertida atribuyéndose en unos casos a producciones de la región de los Abruzos y en otros a producciones napolitanas de la corte de Anjou. Con objeto de contribuir a un mejor conocimiento de la cruz de Rosciolo, este trabajo trata de integrar las consideraciones estilísticas, y la escasa documentación disponible, con la información obtenida a partir del análisis de los materiales y su composición elemental que, a su vez, puede aportar datos significativos sobre el contexto tecnológico asociado a su proceso de fabricación.

Dado el valor histórico-artístico de la cruz de Rosciolo, una premisa fundamental ha sido salvaguardar su integridad, por lo que hemos procedido a realizar análisis no destructivos mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (XRF) portátil desplazado hasta las salas del Museo d'Arte Sacra della Marsica. Debido a sus características particulares, la técnica XRF integra la información sobre la composición elemental en todo el volumen analítico, pero en el caso de materiales multicapa, como metales esmaltados y dorados o las obras pictóricas, es importante separar las contribuciones de las diferentes capas presentes en el objeto analizado y estimar la composición de cada uno de ellos.

No es la primera vez que se afronta este problema y podemos encontrar precedentes en el estudio de metales dorados (Cesareo *et al.*, 2009: 2890-2896) o en el de obras pictóricas (De Viguerie *et al.*, 2010: 1-5). En el caso que nos ocupa, la cruz de Rosciolo, se ha adoptado un método prácticamente análogo al utilizado por R. Cesareo (Cesareo *et al.*, 2009: 2890-2896) para estudiar mediante XRF aleaciones metálicas con recubrimientos dorados y plateados en objetos pre-colombinos de Perú, con dos diferencias: a) la



Figura 1. Vista anterior y posterior de la cruz de Rosciolo y detalle de las «formelle» esmaltadas. Fotografía: Marco Ferretti.

ratio entre las líneas de fluorescencia Kα/Kβ para un elemento del soporte metálico, que es función del espesor del dorado superpuesto, está determinada por vía teórica y, por tanto, no necesita calibración; b) las mejores condiciones de excitación de las líneas de fluorescencia K de la plata en el sustrato metálico, al emplear un potencial de excitación de 60 kV en lugar de los 30 kV utilizados por Cesareo *et al.* El método ha sido validado mediante una serie de muestras de referencia con espesor y composición conocidos.

El estudio de la composición de los materiales que constituyen la cruz ha permitido distinguir entre la estructura original y las reconstrucciones, formular hipótesis sobre la organización del trabajo en los talleres y asociar su manufactura a un periodo de tiempo concreto.

Condiciones de medida y método de cálculo

Las medidas se realizaron *in situ* mediante un espectrómetro XRF portátil proyectado, diseñado y realizado en el Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali (CNR-ITABC) de Roma. Su característica principal es la de combinar un tubo de rayos-X que opera a 60 kV y 1.5 mA con un detector semiconductor SDD (silicon drift detector). Operando en estas condiciones, los límites de detección, en matrices metálicas y con tiempo de medida de 120 s, son del orden de decenas de mg/kg para las líneas de fluorescencia K de Ag, Sn, Sb y de centenas de mg/kg para las líneas L de Au, Hg y Pb. Teniendo en cuenta el propósito de este trabajo, la excitación óptima de las líneas K de la Ag es un factor importante ya que el método utilizado requiere, para dichas líneas, una estadística de conteo elevada.

El tratamiento de datos se ha realizado mediante el código PyMCA basado en la aproximación de parámetros fundamentales (Solé *et al.*, 2007: 63-68) que permite, entre otras opciones, calcular la composición de los estratos individuales que conforman una matriz multicapas cuando los espesores son conocidos y con la limitación de que un elemento dado no puede estar presente en más de una capa.

En el caso que nos ocupa, consideramos que los elementos metálicos de la cruz están esquematizados por una aleación homogénea de Ag y Cu de espesor infinito que hace las veces de sustrato y que, a su vez, está cubierta por una capa homogénea de una aleación de Au y Hg de espesor variable que hace las veces de dorado superficial (la presencia de Hg en el dorado es característica de la técnica de dorado mediante amalgama).

El método utilizado para medir el espesor de la capa de dorado está basado en la relación que se establece entre dicho espesor y el cociente entre las líneas de fluorescencia Kα/Kβ de la Ag. En la práctica, se trata de ajustar el espesor en el código PyMCA mediante aproximaciones sucesivas hasta que la concentración de Ag calculada a partir de la línea Kα sea equivalente a la concentración calculada mediante la línea Kβ. El procedimiento ha sido previamente testado y verificado a partir de patrones de plata con capas superficiales de oro de diferente espesor, llegando a determinar su grosor con un error relativo entorno al 5% (resultados en curso de publicación). En comparación con la plata dorada real, el modelo propuesto no tiene en cuenta la presencia de una tercera capa de Ag-Au-Hg en la interfase entre el sustrato de plata y la doradura. No obstante, y a pesar de que el método pueda resultar en algunos casos tosco y proporcionar ajustes de mala calidad a los datos experimentales, permite una vía rápida y eficaz para analizar en modo no destructivo la plata dorada.

En lo que respecta a las «formelle» esmaltadas, se ha utilizado la misma metodología pero con una aproximación cualitativa que afecta únicamente a los elementos responsables del color del esmalte, ya que alguno de los componentes principales de la pasta vítrea, los asociados a elementos ligeros, no son detectados con la configuración experimental adoptada.

Resultados experimentales

Láminas originales

Se han realizado 120 medidas sobre las láminas repujadas, detectándose Cu, Au, Hg, Pb y Ag. Conforme al modelo utilizado, se asume que Au y Hg sólo están en el dorado y Ag, Cu y Pb sólo en la lámina. Como ya se ha mencionado anteriormente, la presencia de Hg se relaciona con la técnica de dorado a la amalgama. Se comprueba que las variables que permiten diferenciar las partes de la cruz son la concentración

de Cu, el espesor del dorado y el cociente entre las concentraciones de Au y Hg (Au/Hg); en cambio la concentración de Pb tiene, por efectos de absorción, una fuerte correlación inversa con el espesor del dorado superpuesto y no puede utilizarse para tal fin.

En la figura 2 se muestra el histograma y los valores medios de las concentraciones de Cu calculados en las diferentes láminas metálicas de la cruz; cada lámina está referenciada por la iconografía asociada.

Es preciso considerar que el Cu está en el sustrato y que los errores asociados al espesor del dorado se propagan exponencialmente en el cálculo de dicha concentración. Las gráficas muestran una burda correspondencia entre los máximos del histograma y los valores medios de Cu (en %) calculados para cada una de las láminas. Las variaciones de esta variable sugieren la utilización de aleaciones con ligeras diferencias de composición; sin embargo, su poder discriminante es limitado.

El histograma y los valores medios de los espesores del dorado en las diferentes láminas se muestran en la figura 3.

También en este caso se observa una burda correspondencia entre el máximo del histograma y los valores medios del espesor del dorado en cada lámina. A partir de estos datos podemos vislumbrar diferencias en el proceso de manufactura: las láminas de Cristo, del Profeta, de San Juan Bautista y de San Mateo, presentan espesores con valores medios más bajos que el resto; sin embargo, tampoco el espesor del dorado parece ser una variable que discrimine de manera efectiva las diferentes manufacturas.

Finalmente, la figura 4 muestra, en escala logaritmica, el cociente de concentraciones Au/Hg para las diferentes láminas. Hay que señalar que la variabilidad de dicho cociente es debida principalmente al Hg ya que su abundancia es, probablemente, tanto mayor cuanto más baja es la temperatura y/o más breve es el tiempo de permanencia en el horno durante el proceso de dorado, mientras que el contenido de Au se mantiene prácticamente constante.

Las láminas del Cristo y del Ángel Coronador, presentan cocientes Au/Hg más bajos que las diferencian claramente de las otras. Entre las láminas restantes se adivina un grupo con cocientes Au/Hg inferiores a 30 (San Miguel, Gólgota, Virgen, San Juan y San Juan Bautista), en tanto que el resto presentan cocientes Au/Hg superiores. Por tanto, se puede suponer que las láminas han sido recocidas en grupos con temperaturas y tiempos diversos y con una hornada dedicada exclusivamente a las láminas del Cristo y del Ángel Coronador. Respecto al grupo

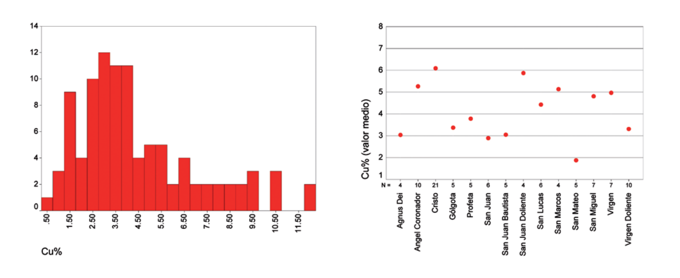


Figura 2. Histograma y valores medios de la concentración de Cu en las láminas metálicas de las diferentes iconografías analizadas en la cruz de Rosciolo.

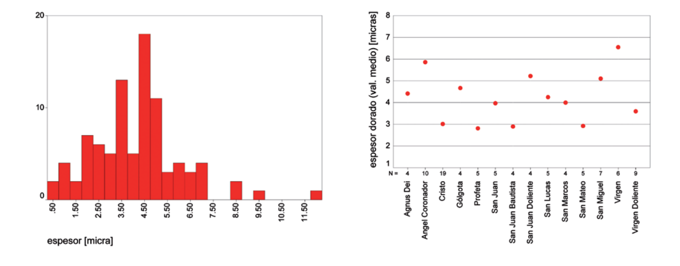


Figura 3. Histograma y valores medios de los espesores del dorado en las láminas metálicas de las diferentes iconografías analizadas en la cruz de Rosciolo.

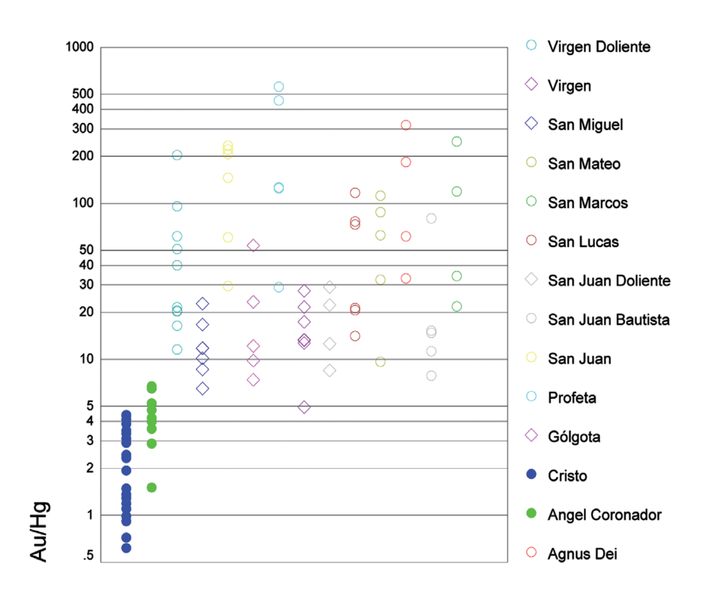


Figura 4. Valores del cociente de concentraciones Au/Hg en las láminas metálicas de las diferentes iconografías analizadas en la cruz de Rosciolo (los datos se presentan en escala logarítmica).

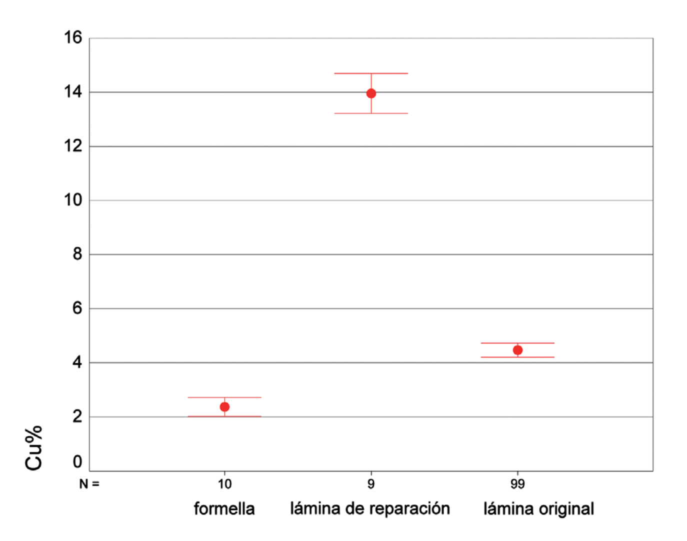


Figura 5. Valores medios y errores estándar de las concentraciones de Cu en las «formelle», en las láminas originales y en las de reparación.

de láminas caracterizado por los cocientes Au/Hg más altos se puede suponer que la técnica empleada para el dorado haya sido del tipo «diffusion bonding» (Oddy, 1993: 176-177) o que el proceso de dorado se haya llevado a cabo a temperatura más elevada que en el resto.

Láminas de reparación

Las láminas metálicas de zonas que han sido objeto de una reparación, y que por tanto son láminas que han sustituido a las originales, muestran claras diferencias que se ponen de manifiesto por presentar una concentración de Cu más elevada. Mientras que las originales presentan concentraciones de Cu en torno al 4%, las láminas de reparación presentan concentraciones de Cu en torno al 14% (véase la figura 5).

«Formelle»

Aprovechando la existencia de zonas en las que el esmalte se ha perdido hemos procedido a analizar la aleación del sustrato metálico de las zonas esmaltadas. En la figura 5 se muestran los valores medios y el error estándar de las concentraciones de Cu en las láminas originales, en las de reparación y en el sustrato metálico de las «formelle». El hecho de que el contenido de Cu de este último sea bajo en comparación con las láminas, ya sean originales o de reparación, es coherente con la necesidad de evitar la formación de óxidos de Cu que pueden producirse durante la cocción de los esmaltes y que pueden perjudicar la adhesión de éstos al metal.

Esmaltes

Como ya se ha señalado, y dado que las condiciones de medida adoptadas no son las apropiadas para detectar los elementos de bajo número atómico del vidrio, el análisis de los esmaltes es puramente cualitativo y afecta solo a los elementos químicos responsables de la coloración. Por otra parte, algunos elementos como Cu y Pb están presentes tanto en el sustrato metálico como en la pasta vítrea de manera que pueden provocar errores de interpretación en los análisis al no poder discriminar entre la radiación XRF procedente del sustrato y del esmalte (fig. 6).

En la figura 6 se presentan, para cada color, las concentraciones de los elementos detectados en el esmalte, siendo estas coherentes con la información química y las recetas que aportan los tratados sobre pastas vítreas medievales (Milanesi, 1864: 1-12). Del análisis de los datos obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

– Violeta: el elemento característico de estos esmaltes es el Mn, aunque su concentración es moderada e inferior a la que cabría esperar. Probablemente, esto sea debido al alto grado de deterioro y a que solo están presentes en un reducido número de «formelle». Estas causas han condicionado que solamente hayamos podido realizar una medida en los esmaltes de color violeta.

– Verde: los esmaltes verdes están caracterizados por la presencia de Fe y Cu ya que ambos elementos forman parte de compuestos responsables del color. La presencia de Sn se asocia al uso de residuos de bronce a partir de los que se obtenía Cu, mientras que la presencia de Sb se interpreta por su probable utilización como decolorante.

– Rojo: la identificación de los elementos característicos de los esmaltes rojos presenta muchas

Figura 6. Concentraciones de Mn, Fe, Co, Cu, Zn, In, Sn, Sb, Pb en los esmaltes coloreados.

incertidumbres asociadas, por un lado, a las altas concentraciones de Pb y, sobre todo, a la escasez de Cu.

– Amarillo: los elementos característicos de este esmalte son el Fe debido a la presencia de colorantes asociados a óxidos de hierro y el Mn, usado como decolorante.

– Azul: este color se asocia a compuestos con Co y Mn como elementos mayoritarios y Zn, Pb e In como elementos traza. La figura 7 muestra, en escala semilogarítmica, el espectro XRF de un esmalte azul en el que se aprecia la presencia de estos elementos y en la que es evidente la dificultad para cuantificar la baja intensidad de línea Kα del In en presencia de una línea Kβ de Ag mucho más intensa debida al sustrato metálico. Las concentraciones de Zn, Pb e In están

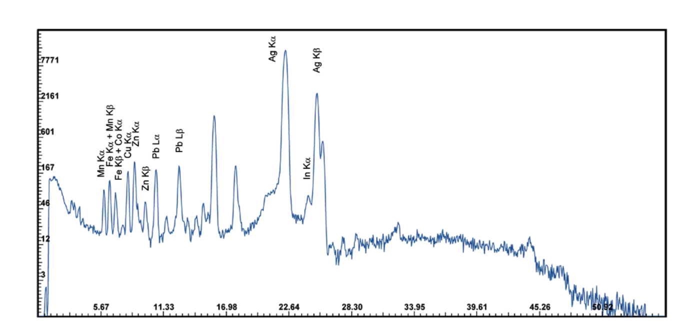


Figura 7. Espectro XRF de un esmalte azul. La presencia de Zn, Pb e In ha permitido datar la «formelle».

correlacionadas entre sí (fig. 8) y son características de los minerales de cobalto utilizados en los siglos XII y XIV (Moioli, y Seccaroni, 2002; Gratuze *et al.*, 1992: 97-108). Por tanto, los esmaltes azules han permitido acotar cronológicamente la manufactura de las «formelle».

Conclusiones

La cruz de Rosciolo ha sido analizada *in situ* en el Museo d'Arte Sacra della Marsica (Celano, Italia) en modo rigurosamente no destructivo a partir de un espectrómetro XRF portátil. La alta sensibilidad del espectrómetro para detectar elementos con Z≈50 ha permitido, por una parte, medir el espesor del dorado a partir de la atenuación de las líneas K de la plata y, por otra parte, detectar, en los esmaltes, compuestos de cobalto con la presencia de elementos traza que indican una coherencia entre los materiales utilizados en la manufactura y el periodo atribuido a la cruz.

Los análisis realizados sobre las láminas repujadas muestran claras diferencias entre la composición de la aleación de las láminas originales, con un contenido promedio de cobre del 5%, y las aleaciones de las láminas de sustitución utilizadas en las reparaciones, con un promedio de cobre en torno al 15%. Estos datos nos han permitido distinguir la estructura original de la cruz de las diferentes intervenciones realizadas en periodos posteriores en las que se han incorporado láminas bien diferenciadas.

Con respecto a los dorados, la interpretación de las diferencias que se observan es menos unívoca ya que las láminas analizadas son todas originales, afines entre sí y deben suponerse hechas en el mismo taller. Un análisis histórico y estilístico nos lleva a plantear la hipótesis que, en el taller artesano, el maestro y los aprendices trabajaron, por separado, la misma obra: el maestro se reservó la figura principal del Cristo frontal dejando a los aprendices la ejecución de las otras láminas de la cruz.

El hecho de que la lámina de Cristo ha sufrido un tratamiento diferente, puesto de manifiesto por los bajos cocientes Au/Hg, parece ser coherente con esta hipótesis. Por otra parte, es muy poco probable que se trate de un dorado asociado a un proceso de restauración, ya que no se entiende el motivo por el que esta restauración haya afectado solo a la lámina de Cristo y no a las otras.

Respecto a las «formelle» esmaltadas, se observa una composición bastante homogénea de las partes metálicas caracterizadas por una aleación con un contenido en cobre menor que el encontrado en las láminas.

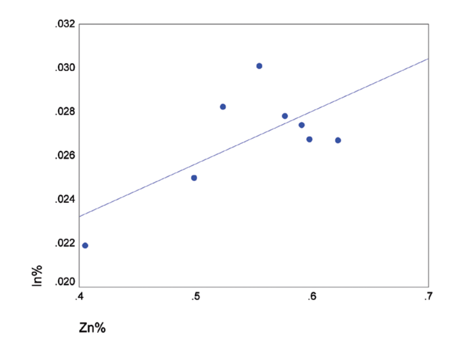
La hipótesis que planteamos es que el uso de una aleación más pura en plata permite reducir, durante el proceso de cocción, la formación de óxidos de cobre que afectarían la adherencia del esmalte en la lámina.

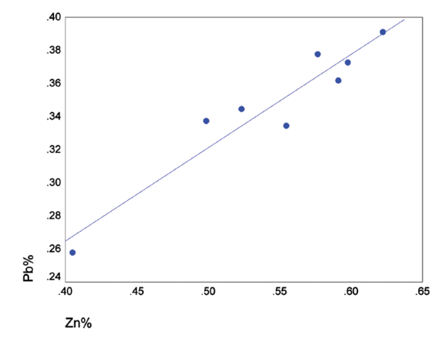
Los colorantes utilizados en la pasta vítrea son consistentes con la información que tenemos sobre la química del vidrio medieval. Es particularmente significativo el caso de los esmaltes azules, ya que los elementos traza detectados (plomo, zinc e índio), presentes en el mineral de cobalto utilizado, confirman una ejecución realizada durante el primer tercio del siglo XIV y coherente con la inscripción de la fecha 1334 que puede observarse en una de las «formelle».

Agradecimientos

Los autores desean mostrar su agradecimiento a:

– L. Arbace (Soprintendente per il Patrimonio Storico Artistico e Etnoantropologico dell'Abruzzo), R. Mancini (Direttrice del Museo di Arte Sacra





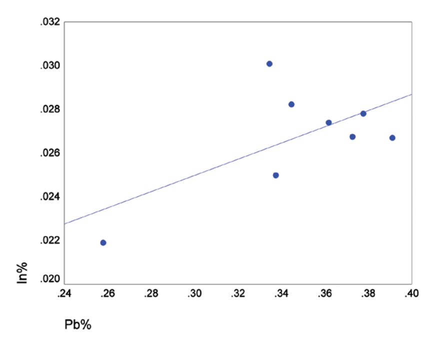


Figura 8. Correlación In-Zn, Pb-Zn y Pb-In en los esmaltes azules. La baja calidad de las correlaciones con el In es debida a la interferencia de las líneas In-Kα y Ag-Kβ (ver texto).

della Marsica a Celano) y a M. C. Pace (Soprintendenza per il Patrimonio Storico Artistico e Etnoantropologico dell'Abruzzo) por la autorización, soporte organizativo y facilidades prestadas para realizar los análisis de la Croce di Rosciolo.
– S. Garraffo (Direttore dell'Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali del CNR) por la financiación.
– A. Piegari (ENEA), M. L. Grilli (ENEA); a R. M. Villani y V. Sicilia (Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato) por la realización de los patrones de plata dorada y plata esmaltada.

La participación de uno de los autores (C. R. G.) en el trabajo se ha realizado en el ámbito del programa Short-Term Mobility 2010 del CNR.

Bibliografía

Berardo, Marina di (1991): «Su un problema di oreficeria centro-meridionale del Trecento: la croce processionale degli Orsini». A*nnali della scuola normale superiore di Pisa*. Classe di lettere e di filosofia 3, ser. 21, pp. 359-445.

Cesareo, R.; Rizzutto, M. A.; Brunetti, A. y Rao, D. V. (2009): «Metal location and thickness in a multilayered sheet by measuring Ka/Kß, La/Lß and La/ Ly X-ray ratios». *Nuclear instruments and methods in physics research* B, vol. 267, pp. 2890-2896.

De Viguerie, L.; Walter, Ph.; Laval, E.; Mottin, B., y Solé, V. A. (2010): «Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy».*Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 1–5.

Fabrizi, Alfredo (1929): «L'arte abruzzese al Museo di Palazzo Venezia in Roma». *Capitolium*, vol. 8, pp. 393-400.

Gratuze, B.; Soulier, I.; Barrandon, J. B., y Foy, D. (1992): «De l'origine du cobalt dans les verres». *Revue d'Archéometrie: bulletin de liaison du Grupe des méthodes physiques et chimiques de l'archéologie*, vol. 16, pp. 97-108.

Lipinsky, Angelo (1967): «La croce degli Orsini del 1334 e l'arte orafa napoletana. Contributi per la storia dell'arte orafa nel regno di Napoli e Sicilia (I)». *Napoli Nobilissima*, n.º VI, Fasc. 3-4, pp. 123-134.

Mattiocco, Ezio (2004): «Orafi e argentieri d'Abruzzo: dal xiii al xviii secolo». Lanciano: Editrice Itinerari, pp. 123-129.
— (2008): «Croce processionale di Rosciolo». C*atalogo della mostra testimonianze preziose, capolavori sacri svelano la loro storia*. Edición de Flavia de Sanctis y Antonella Saragosa. L'Aquila: Portofranco Editori.

Milanesi, Gaetano (1864): *Dell 'Arte del vetro per musaico: tre trattatelli dei secoli xiv e xv, ora per la prima volta pubblicati* . Bologna: Romagnoli.

Moioli, P., y Seccaroni, C. (2002): *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*. Firenze: Nardini.

Nardecchia, Paola (2004): «La croce degli Orsini: una migrazione esemplare». *Note d'arte abruzzese tra la Marsica e il Cicolano*. Pietrasecca di Carsoli.

Oddy, Andrew (1993): «Gilding of metals in the old world». *Metal plating and patination*. Edición de Susan La Niece y Paul Craddock. Oxford: Butterworth Heinemann.

Pace, Valentino (1972): «Per la storia dell'oreficeria abruzzese». *Bollettino d'arte*, vol. 2, pp. 80.

Piccirilli, Pietro (1889): *Monumenti architettonici sulmonesi descritti e illustrati (dal xiv al xvi secolo)*. Facsimile of the 1887 Lanciano edition. Boston: Commonwealth Books.

Romano, Serena (1987): «Fatti e personaggi nel Regno di Napoli». *Bollettino d'arte*. Supplemento al n.º 43, pp. 98-100.

Sabatini, Irene (2009): «Cat. 140. Orafo Sulmonese. Croce processionale. *Giotto e il Trecento «il più Sovrano Maestro stato in dipintura». Catalogo della Mostra (Roma, Complesso del Vittoriano, 6 marzo - 29 giugno 2009)*. Edición de Alessandro Tomei. Milano: Skira.

Solé, V. A.; Papillon, E.; Cotte, M.; Walter, P., y Susini, J. (2007): «A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra». *Spectrochimica Acta,* B 62, pp. 63-68

Caracterización del proceso de patinación en frío de bronces de segunda fundición

Mariano Pérez
Departamento de Química Física
Universidad de La Laguna, Tenerife
mjperez@ull.es

Gemma M.ª González-Mesa
Departamento de Química Física
Universidad de La Laguna, Tenerife

Maurizia Calvisi
Departamento de Química Física
Universidad de La Laguna, Tenerife

Luis Galindo
Departamento de Química Física
Universidad de La Laguna, Tenerife

Resumen

Esta comunicación presenta los primeros resultados de un estudio del proceso de «patinación en frío» sobre materiales de bronce cuaternario (BC) y de bronce silicio (BS) de 2.ª fundición usados en escultura. Objetivo de este estudio es, asimismo, mejorar la comprensión del proceso efectivo de patinado realizado en Esculturas Bronzo (EB) con estos materiales.

Palabras clave

Bronces, patinado en frio, caracterización en composición y estructura, seguimiento de color.

Abstract

This report displays the first results of a study on the cold patination of second foundry quaternary bronze (QB) and silicon bronze (SB) materials currently used in sculpture preparation in EB. Likewise, a better understanding of this manufacturing process is attempted.

Keywords

Bronze, cold patination, characterization in composition and structure, color monitoring.

IIntroducción

Esta comunicación muestra los primeros resultados de la primera parte de un estudio sobre la caracterización del proceso de patinado en frío de bronces de uso común en escultura, a saber el bronce cuaternario (BC) y el bronce-silicio (BS).

Esta primera parte se refiere sólo a la caracterización de los materiales de las pátinas producidas sobre estos sustratos por su reacción con soluciones industriales de patinado en frío.

El objetivo de este estudio fue mejorar la comprensión del proceso efectivo de patinado realizado en Esculturas Bronzo, durante las prácticas de empresa de una estudiante de Ingeniería Química de la ULL.

El proceso de «patinado de bronce en frio» en cuanto a formas de aplicación es similar tecnológicamente al «patinado en caliente» pero se realiza sin calefacción ni del sustrato ni de los líquidos patinantes, sean uno o varios los usados en un proceso de patinado.

La coloración de la pátina varía en el tiempo tras su aplicación y suele requerirse aplicaciones posteriores según requieran los efectos buscados en un proceso de patinado determinado para alcanzar la tonalidad de color buscado.

Los objetivos concretos fueron determinar la composición de las disoluciones «industriales» usadas para patinado y el seguimiento de la composición de las capas-pátinas obtenidas tras su aplicación sobre las superficies de bronce usadas en escultura.

La literatura científico-técnica no suele recoger con frecuencia este tipo de estudios, sino otros paralelos dedicados a entender el proceso de patinado «natural», producido por un entorno determinado sobre piezas de escultura, desarrollado a lo largo de una escala histórica de tiempo y a lo más algunas experiencias de experimentos de simulación de laboratorio (o de entorno a escala y condiciones controladas) de la generación de las pátinas observadas sobre esculturas reales.

La orientación que subyace este estudio es el de la comprensión del proceso de producción de las pátinas generadas de forma artificial en los talleres de escultura sobre áreas de la superficie de este tipo de piezas, por tanto generación controlada en el espacio y en el tiempo de aplicación y producción.

Experimentación (parte experimental)

Se han usado dos disoluciones industriales para patinado en frío, y se ha practicado un proceso de patinado por humectación simple de ambas sobre piezas planas con los tipos de aleación de bronce usados comúnmente en escultura, a saber: bronce cuaternario y bronce-silicio. Se ha usado cobre electrolítico como material de referencia de ambos. Estas probetas se pulieron a espejo y luego se les aplicó una gota grande de líquido patinante (exceso) sobre la superficie que tardó aproximadamente 2,5 horas como mínimo, a 20º C, hasta llegar a la primera sequedad tras el patinado.

Los estudios experimentales se han dedicado a:

1. Determinar la composición de las dos disoluciones industriales patinantes. Se ha usado Cromatografía Iónica y Espectrofotometría Visible, así como Espectrometría de Absorción Atómica e ICP.

2. Determinar la composición y estructura de las pátinas una vez formadas en los diferentes sustratos, vía DRX e IR/ATR, y hacer un seguimiento de color con el tiempo de estos materiales de pátinas.

Determinación de la composición de las disoluciones industriales patinantes

Las disoluciones técnicas para patinado en frío, para pátinas azul-verde y negra (disoluciones 1 y 2) de composición no conocida, recibidas de Esculturas Bronzo, se han analizado usando un cromatografía iónica de aniones y cationes (típicos de aguas) para varias diluciones de las dos disoluciones disponibles. Su utilizó un Cromatógrafo Iónico, modelo Metrohm Compact IC plus 882 con columnas para cationes METROSEP C3 y aniones METROSEP A, adecuadas para el análisis de aguas. Estas medidas se complementaron con determinación de cationes pesados por espectrofotometría visible. Para el Cu se usó un tratamiento con un reactivo específico del tipo 2-2´-bicinchoninato y un reductor para producir el complejo de Cu(I)-bicinchoninato determinado cuantitativamente en la región del espectro visible (560nm), usando un espectrofotómetro modelo Hach DR/2000.

Además, se determinaron cuantitativamente las presencias de Cu, Zn y Pb y Fe con Espectroscopía de Absorción Atómica usando un Espectrómetro de Absorción Atómica con Cámara de Grafito y corrector de fondo Zeeeman Varian 220Z equipado con Fuente de Alimentación GTA 110Z y UltraAA (SEGAI-ULL).

A su vez, se han registrado sendos espectros IR/ATR de las disoluciones patinantes de cara a observar los grupos funcionales existentes en las mismas.

Finalmente, se realizó un análisis elemental de muestras de ambas soluciones patinantes usando un equipamiento de ICP (ITER) para determinar composición elemental con niveles de alta precisión.

Determinación de la composición y estructura de las pátinas y seguimiento del color

Para la determinación de composición y estructura de los productos generados que constituyen las pátinas estudiadas se han usado las facilidades del Servicio Integrado de Difracción de rayos X del SEGAI-ULL. El equipo usado fue un Difractómetro de Polvo PANalytical X´Pert (SEGAI-ULL), y las condiciones de trabajo utilizadas han sido las siguientes: ángulo de partida 5,01° (2Θ) y ángulo final de 79,99° (2θ); tamaño de paso 0,02°; tipo de barrido continuo. tamaño de rendija 0,2177; material anódico cobre y valor de K-Alpha I de 1,54060, características de generador 40mA. y 45kV; tiempo total de medida de 30 minutos/difractograma.

Para la caracterización de los compuestos presentes en las 6 pátinas se realizaron registros de IR/ATR con un Espectrómetro FTIR Bruker IFS66 (SEGAI-ULL) con módulo ATR de punta de diamante. Los espectros se han obtenido en el rango de 500 a 4.000 cm^{-1} por coadición de 64 barridos con una resolución de 8 cm^{-1} para una velocidad de oscilación de 10Hz. El sistema se purgó con nitrógeno de alta pureza.

El seguimiento en el tiempo del color exhibido por las pátinas se ha caracterizado por medio de medidas de colorimetría usando un colorímetro Konica-Minolta CR-400 con áreas de medidas de 0,80 y 0,50 mm de diámetro. La adquisición de las medidas se efectuaron usando el sistema CIEL*a*b* con un tipo de iluminación estándar de luz blanca para todas ellas sobre un fondo asimilable a gris referencia. Asimismo, se realizaron estas medidas con una cámara fotográfica común, usando iluminación con luz blanca sobre las probetas conteniendo las pátinas colocadas sobre un fondo gris patrón referencia; posteriormente estas fotos fueron tratadas con recursos del programa Adobe Photoshop C5S Extended 12.0 para obtener los parámetros CIEL*a*b* de diferentes zonas de las muestras de las seis pátinas obtenidas.

Resultados

En este apartado se recoge los datos de las diferentes técnicas de estudio utilizadas para caracterizar tanto las disoluciones patinantes 1 y 2, como las pátinas obtenidas que designaremos por las iniciales del sustrato que las origina (BC, BS ó Cu) y la disolución con la que se trata (1 o 2), así se producen seis pátinas.

La tabla 1 recoge las especificaciones de composición que el fabricante da para los dos tipos de material de bronce (bronces de primera fundición) utilizado (tabla 1).

Composición de disoluciones patinantes

Los pH de la soluciones patinantes fueron aproximadamente 4,0 y 0,6 para la 1 y la 2, respectivamente.

Las composiciones en aniones y cationes de ambas disoluciones patinantes, 1 y 2, se recogen en la

Tabla 1
Composición de las aleaciones de bronce empleadas

	% (peso) Metal										
Aleación	Cu	Sn	Zn	Pb	Ni	Fe	Si	Mn	Sb	P	S
BC	83,08	5,65	5,18	5,32	0,48	0,14	-	-	0,059	0,028	0,058
BS	94,61	0,009	0,032	0,030	-	-	4,18	1,13	-	-	-

Tabla 2
Composición de las disoluciones patinantes

Disolución	Anión	ppm	C(M)	técnica	Catión	ppp	C(M)	Técnica
1	Cl-	144.307	4,07	C.I.	NH4+	73.023	4,057	C.I.
1	SO42-	5.243	0,0546	C.I.	Cu2+	3.410	0,0537	R.E./EF.Vis
2	Cl-	3.067	0,0865	C.I.	Cu2+	6.300	0,0992	R.E./EF.Vis
2	SO42-	9.867	0,103	C.I.				
2	SO43-	27.584	0,290	C.I.				

tabla 2 con referencia a la técnica usada y a la preparativa hecha con las mismas antes de realizar la medida que ha llevado a los resultados.

La mayoría de las medidas corresponden a cromatografía iónica en condiciones de dilución a 100/1.000.

Cationes pesados (Cu, Cr, Zn y Fe) se han ensayado también vía Espectrometría de Absorción Atómica. Los resultados para Cu coinciden con los recogidos en esta tabla, determinados por adición de un reactivo específico y medida de espectrofotometría visible. El resto de cationes pesados no muestran presencia mínimamente significativa.

Un análisis de ambas disoluciones realizado con ICP, muestra presencia importante de selenio elemental de 6.115 ppm, correspondiente a 0,0774 M si se supone asignado a una sal tipo selenito ó selenato. La disolución probablemente se preparó partiendo de SeO_2, reactivo sólido comercial disuelto en medio acuoso, en pH ácido como es el de la segunda disolución. La bibliografía general de pátinas recoge algunas notas sobre el uso de reactivos de selenio como generador de pátina negra.

El pH bajo de la disolución 2 explica el no encontrar cationes típicos de aguas u otros cationes pesados, y la presencia de iones hidrógeno.

Los registros de IR/ATR hechos con ambas disoluciones y recogidos en la figura 1 muestran las señales/bandas en la zona 2.500-3.500 cm^{-1} y en la zona 1.250-1.750 cm^{-1} y en la zona de 500 a 1.000 cm^{-1} características de la presencia de grupos cloruro y sulfato en los espectros de ambas disoluciones, y de señales típicas de fosfato y seleniato, así como posibles desplazamientos de las señales de estos aniones típicos de su asociación con metales del tipo Cu-L y Cu-L-OH.

Estos resultados se exponen en conjunto con los correspondientes a las pátinas, en páginas siguientes.

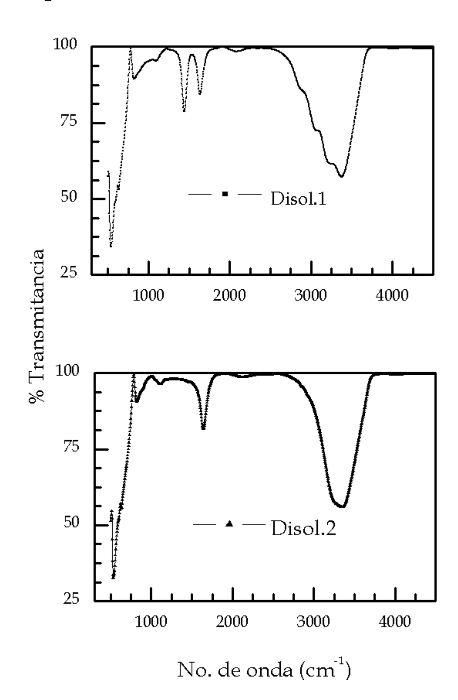


Figura 1. Espectros IR/ATR de las disoluciones patinantes 1 y 2.

Caracterización de las pátinas sobre bronce

La figura 2 recoge el aspecto de las muestras de los tres tipos de sustratos, tras adición de las soluciones



Figura 2. Discos de BS, Cu y BC tras el secado de los depósitos-pátina.

patinantes 1 y 2. Las pátinas BC1 y Cu1 muestran un material de color azul pálido de igual apariencia, mientras la pátina BS1 muestra apariencia verde claro, diferente de las otras obtenidas con la disolución 1. Por el contrario, las pátinas BC2, BS2 y Cu2, obtenidas por reacción de las superficies de estos sustratos con la solución 2, muestran un color negro de igual apariencia.

Estudio de la composición y estructura de las pátinas por difracción de rayos X

De las probetas objeto del patinado se han separado por una parte el polvo constituyente de la pátina y el sustrato metálico alterado sobre el que se ha generado la pátina. De esta forma se han generado seis muestras en polvo, que son las que se han estudiado.

Los difractogramas muestran un fondo redondeado, lo que pone de manifiesto, casi en general, un carácter relativamente poco cristalino de las muestras, observándose, sin embargo, picos que caracterizan suficientemente la presencia de estructuras de cada componente de cada pátina.

El análisis de los difractogramas se ha comenzado haciendo una corrección de fondo, usando el programa X´Pert HighScorePlus Versión 2.2d. Inicialmente se reconocieron el conjunto de los picos de los difractogramas y se tabularon como primer paso en la etapa de asignación de dichos picos, realizada a continuación (figs. 3 y 4).

El análisis de los difractogramas, en cuanto a justificación prioritaria de los picos observados lleva a una composición como la que se expone a continuación:

- **BS1.** Silicio, HidroxiCloruro de Cobre Hidratado, Óxido de manganeso, sulfuro de cobre (digenita), SiO_2, cuarzo (SiO_2), Brochantita [$Cu_4(OH)_6SO_4$], silicato octaóxido de Manganeso (III) [$MnMn_6O_8(SiO_4)$].

- **BC1.** Cloruro de tetra-amín Cobre hidratado [$Cu(NH_3)4(CuCl_2)H_2O$], Estaño (Sn), Paratacamita [$Cu_2Cl(OH)_3$], Sulfuro de Cobre [Cu_2S], Melaconita [CuO], Sulfuro de Estaño [SnS], Sulfato de Zinc [$ZnSO_4$], Cloruróxido de Plomo [$Pb_7O_6Cl_2$], Azufre [S], Cloruro de estaño [$SnCl_2$], Amonio Cloruro de Zinc [$(NH_4)_2ZnCl_4$], Sulfato Amónico [$(H_4N)_2SO_4$].

- **Cu1.** Cloruro de diamonio diamin Cobre [$(NH_4)_2Cu(NH_3)_2Cl_4$], Sulfuro de Cobre [Cu_2S], Cloruro de tetra-amín Cobre hidratado [$Cu(NH_3)_4(CuCl_2)H_2O$], Tenorita [CuO], Sulfato Amónico [$(H_4N)_2SO_4$], Sulfato de Cobre [$CuSO_4$], Sulfato de diamín Cobre [$Cu(NH_3)_2SO_4$], Hidroxisulfato de Cobre [$Cu_4SO_4(OH)_6$], Cloruro de Cobre [$CuCl_2$], Paratacamita [$Cu_2Cl(OH)_3$], Atacamita [$Cu_2Cl(OH)_3$], Hidroxicloruro de Cobre hidratado[$Cu_{11}Cl_8(OH)_{14}$-$6H_2O$.

- **BS2.** Oxido cuproso [Cu_2O], cuarzo bajo[SiO_2], Seleniuro de Cobre [Cu_4Se_3], difosfato de cobre [$Cu_2P_2O_7$], Nantokita [CuCl], Sulfuro de Cobre [Cu_2S], Fosfato de Manganeso [$Mn_3P_6O_{18}$], Calcomenita [$CuSeO_3(H_2O)$].

- **BC2.** Cuprita [Cu_2O], Cloruro cuproso [CuCl], Seleniuro Cuproso [$Cu_{1,8}Se$], Oxido de estaño (IV) [SnO_2], fosfato de estaño [$Sn_2P_2O_7$], Óxido de Plomo y Estaño [$PbSnO_3$], Calcomenita [$CuSeO_3(H_2O)$].

- **Cu2.** Calcomenita [$CuSeO_3(H_2O)$]. Sulfito de Cobre y Amonio [H_4NSO_3Cu], Polisulfuro de Cobre y Amonio [$(H_4N)Cu_7S_4$], Cloruro de tetra-amín Cobre hidratado [$Cu(NH_3)_4(CuCl_2)H_2O$], Hidróxido de Cobre [$Cu(OH)_2$].

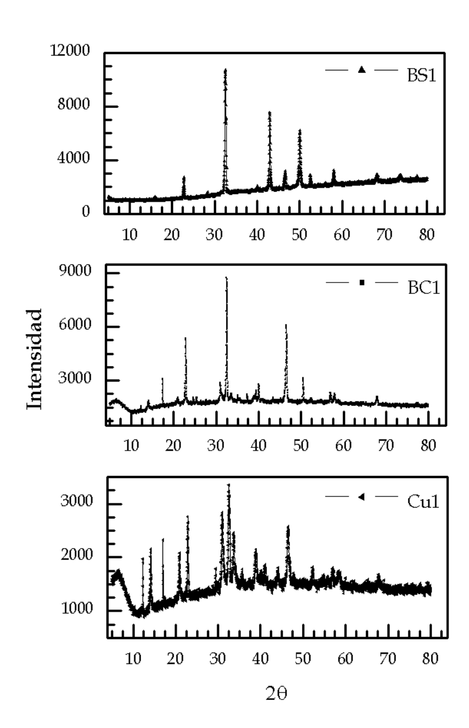


Figura 3. Difractogramas para los sistemas BS1, BC1 y Cu1.



Figura 4. Difractogramas para los sistemas BS2, BC2 y Cu2.

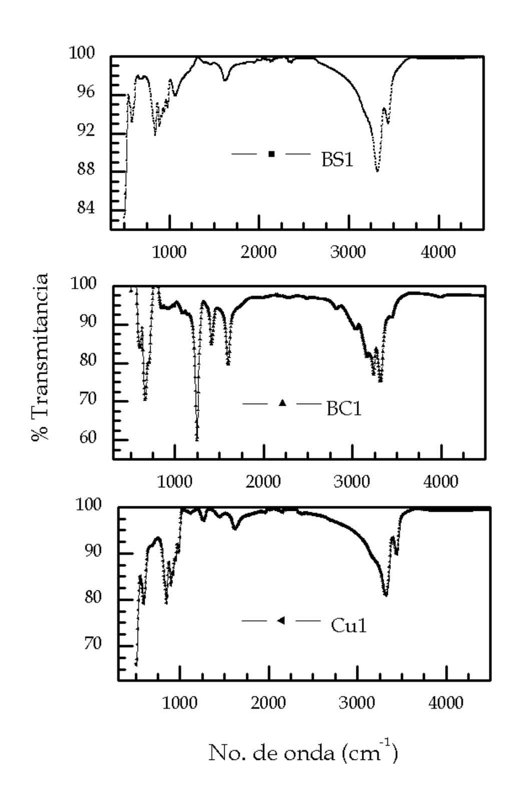


Figura 5. Espectros IR/ATR de las pátinas BS1, BC1 y Cu1.

Medidas de IR/ATR

Las medidas se han realizado sobre las pátinas colocadas en la superficie de cada uno de los sustratos metálicos estudiados. Dado que estas pátinas no presentan una superficie «totalmente uniforme», se ha optado por realizar la medida sobre una superficie que recoge parte del borde, generalmente con mayor crecimiento de la pátina, y la zona interior adyacente de cada una de las superficies patinadas de los sustratos metálicos estudiados. Las figuras 5 y 6 recogen los registros IR/ATR de las seis pátinas estudiadas.

La tabla 3 recoge el conjunto de las bandas mostradas en el perímetro de la traza de cada espectro de transmisión de cada una de las muestras sólidas y de las disoluciones patinantes 1 y 2.

El conjunto de las señales de las seis pátinas confirma la presencia de bandas de los grupos funcionales que previamente se han determinado vía los difractogramas, es decir, las señales típicas de las vibraciones de los grupos –OH, las propias del SO_4, del Cl^-, del H_2O, y de grupos como los fosfatos, seleniatos, sulfuros, seleniuros y el papel de los ligandos NH_3. Un análisis comparativo de los resultados de ambas técnicas está aún en desarrollo.

Medidas de color

Los parámetros característicos del sistema CIEL*a*b* son L*, que mide la luminosidad; a*, la componente verde-roja; y b*, la componente azul-amarilla. Un valor positivo de a* significa que tiene componente roja; en cambio, si es negativo, tiene componente verde. Este mismo razonamiento es aplicable a b*.

Debido a la presencia de una amplia variedad de tonos y matices en las capas-pátinas, resolvimos emplear un parámetro más conservativo para apreciar la variación en la coloración frente al tiempo, siendo éste la distancia entre dos medidas de color, es decir, la diferencia de color (ΔE*), que se calcula a partir de las variaciones en las coordenadas citadas anteriormente (ΔL*, Δa* y Δb*):

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Tabla 3
Señales de IR/ATR observadas

BS1	BC1	Cu1	BS2	BC2	Cu2	Disol.1	Disol. 2
	3988,9						
			3494	3495	3492		
3442	3444	3442					
						3349	3377
	3244					3252	3252
	3165		3175	3179	3166		
	3046					3079	3079
			2867	2879	2823		
	2493						
			2256		2255		
2150		2155					
2132						2129	
		2022					2077,7
1949		1954					
			1816		1812		
			1658	1653	1651	1643	
1623	1601	1616,4					1634
			15510	1555,8	1554		
		1493					
1458							
			1444		1441		1441
	1413						
1396							
					1291		
	1150	1108				1112,5	
	1092				1099		1094
1069			1085	1067	1071		
983		984,1			978		
947		946,6					
			932,8	922	929		
916		915,8					
894,3		894		864,7		964,7	
846	846	846				823	824,5
			766,8		766,8		
737							
700							
			693,7		691,7		
	667			668,6			
						637,3	634,2
	611				617		
589		589		605			
			554,5		550,7		
							542
					532,7	535,9	
			529,7				
516			516,4				

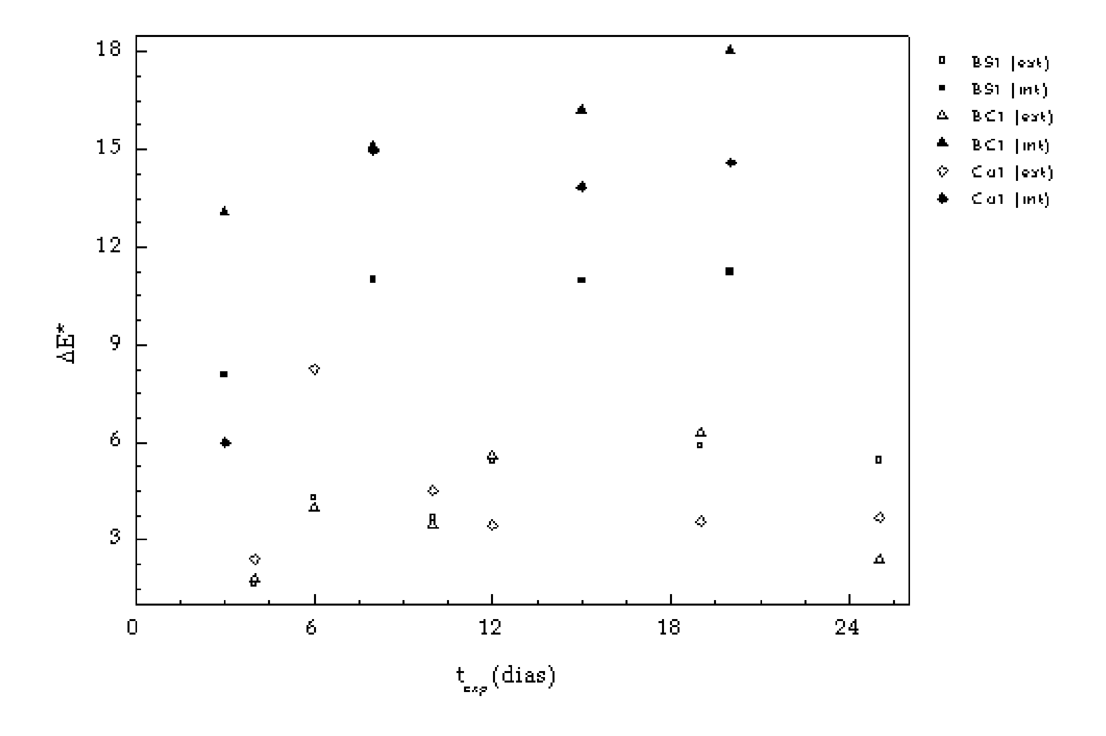


Figura 7. Correlación del parámetro (?E*) con el tiempo para las pátinas M1 en ambas exposiciones.

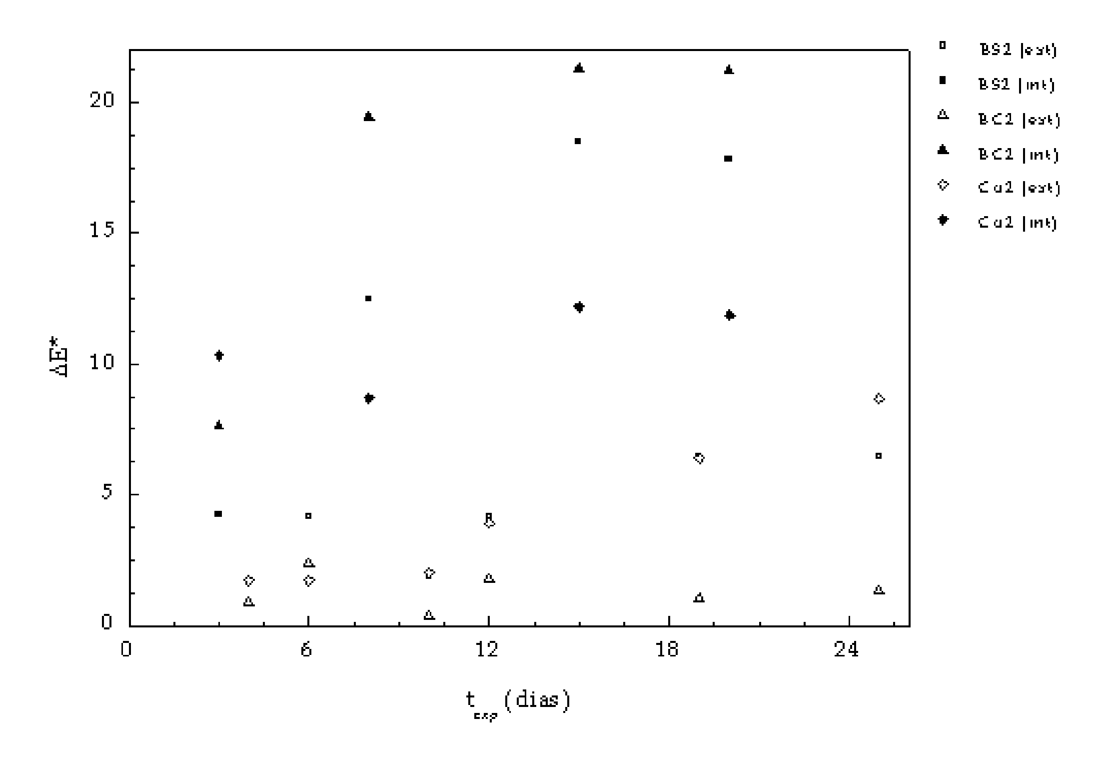


Figura 8. Correlación del parámetro (?E*) con el tiempo para las pátinas M2 en ambas exposiciones.

Esta ecuación fue originariamente diseñada para el cálculo de pequeñas variaciones ($\Delta E < 10$) (figs. 7 y 8).

La no uniformidad de la superficie de las pátinas creadas sobre un sustrato, observándose pequeñas variaciones entre los bordes y la zona central, se manifiesta en ligeras modificaciones de los parámetros L*, a* y b* de dos puntos cualesquiera.

En las figuras mencionadas se observan tendencias más definidas para las medidas de color tomadas en el laboratorio (interiores): los primeros días, las variaciones son más pronunciadas; con el tiempo parece que tienden a estabilizarse en un valor concreto. Además, son de mayor magnitud comparadas con las tomadas en exteriores. La importante diferencia del grado de humedad ambiental puede explicarlo inicialmente. Las muestras de BC son las que presentan mayor variación.

Para las medidas en exteriores, el Cu1 presenta un máximo de variación antes de llegar a la semana de exposición. Las tendencias parecen menos claras para las muestras, ya que hay puntos que se desvían. Estas desviaciones observadas en el primer periodo de exposición pudieran tener sentido, pero al no disponer de medidas de composición *in situ*, no pueden argumentarse tales causas de tales variaciones en periodos de pocos días (menos de una semana).Estas correlaciones necesitan de mucho más tiempo para poder definir tendencias que puedan interpretarse con fiabilidad porque se correspondan con cambios químicos netos en alguno de componentes de las pátinas.

Discusión y conclusiones

De la acumulación de datos obtenidos en esta primera etapa del estudio cuyos primeros resultados se presentan en este trabajo, se pone de manifiesto la necesidad de mejorar el diseño combinado de experimentos y medidas con las muestras de pátinas estudiadas y la necesidad de disponer de una técnica de implementación portátil (EDXFR y/ó espectrometría microRaman para realizar el seguimiento de los estudios de variación de la tonalidad de color de las pátinas.

Una segunda etapa de estos estudios, a empezar en el medio plazo, tras la identificación de la composición de ambas disoluciones y de las costras-pátinas generadas en el patinado en exceso sobre estos sustratos de bronce, es determinar la composición eficiente de ambas soluciones (tras dilución) para generar resultados de color/tonalidad y durabilidad en ambientes externos de los dos tipos de pátinas trabajadas. El comienzo de esta segunda parte debe venir acompañado del uso adecuado de los estudios de microscopía electrónica para ver la modificación de la microestructura de las pátinas desde su formación inicial hasta su crecimiento y evolución posibles debido a efectos de los dos ambientes en que se expongan, contando con el carácter destructivo (al menos parcial) de la realización de estas medidas sobre muestras de las las pátinas expuestas.

Un conjunto importante de bibliografía específica ha sido usado en este estudio y sigue siéndolo en este momento No se recoge aquí pero está mencionada de forma general en las referencias indicadas.

Agradecimientos

1. «Esculturas BRONZO» (EB) y ALUCAN S.A. nuestras empresas colaboradoras y suministradora de materiales.

2. Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI-ULL) IR/ATR y DRX.

3. Laboratorio de Análisis de Aguas-Departamento de Ingeniería Química-ULL.

Bibliografía

Calvisi, Maurizia (2010): *Memoria de Prácticas en Empresa*. Esculturas BRONZO-Departamento de Química Física-ULL.

Nakamoto, Kazuo (2009): *IR and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry.* New York: John Wiley& Sons INC.

Stuart, Barbara (2007): *Analytical techniques in materials conservation*. New York: John Wiley& Sons INC.

Aportes de los conservadores-restauradores a otras disciplinas como la arqueometría

Gabriela Peñuelas Guerrero
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía-INAH, México
gabrielapenuelas@gmail.com

Ingrid Karina Jiménez Cosme
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía-INAH, México

Resumen

El presente trabajo aborda reflexiones en torno a la diversidad de información aportada desde la conservación de patrimonio metálico arqueológico hacia otras disciplinas. El restaurador-conservador a partir de la metodología de conservación genera conocimientos específicos, como la observación y entendimiento detallado y particularidades de la técnica de factura, las aleaciones, el empleo de materiales asociados (textiles, semillas, etc.), dinámicas de uso, dinámicas de deterioro, entre otras que facilitan el entendimiento de los bienes culturales, e incluso generan conocimiento base para otras especialidades.

En el contexto mexicano la arqueometalurgia sigue siendo un campo naciente de investigación. Situación provocada por los escasos hallazgos arqueológicos que involucran material metálico dentro de contextos definidos y estudiados a profundidad. Las bases de datos de aleaciones utilizadas a lo largo de un trabajo apenas valorado; los casos de arqueología experimental relacionados con la metalurgia se cuentan como casos extraordinarios; y con ello toda la información que el restaurador registra antes de la intervención: el registro detallado a partir de técnicas no destructivas para comprender la materialidad de los bienes culturales.

Por lo que se necesita la concienciación de generar, difundir y crear redes de investigación abocadas al estudio de este patrimonio, pero sobre todo, entender que parte fundamental de la disciplina radica en la investigación y conservación del conocimiento inherente a los bienes culturales.

Palabras clave

Arqueometría, conservación, arqueometalurgía.

Abstract

The Conservation Methodology generates specific knowledge for example: observation and detailed analysis provides singular information about facture technique, employs of specific alloys and organic associated material (seeds, textiles, among others); also reveals the mechanisms of use and degradation; all these information allow the conservator to understand the cultural heritage but also provides contributions to other disciplines.

In the Mexican context, archaeometalurgy still remains as a growing field of knowledge, due to the lack of metallic archaeological artifacts found in control archaeological excavations; in general terms the collections of metallic items have been recovered from dealers. This paper concerns about generate, disseminate and create research networks focused in the study of this cultural heritage, but above all, understand that a fundamental part of the discipline lies in the research and preservation of knowledge inherent to cultural heritage.

Keywords

Archaeometry, conservation, archaeometalurgy.

Una breve introducción al contexto mexicano

Intervenir patrimonio metálico arqueológico en México, lejos de lo que puede pensarse, resulta poco común. Por lo cual la pertinencia de realizar un trabajo metodológico, respetuoso y sobre todo ético dentro de grupos interdisciplinarios de estudio del patrimonio cultural debe ser necesario, imperioso e incluso una obligación. El objetivo del presente artículo es ejemplificar la virtud de la restauración como fuente de información hacia la arqueometría y más específicamente hacia la arqueometalurgía.

En México la definición legal de lo arqueológico, de acuerdo al artículo 28 de la «Ley Federal Sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos de México» publicada en el 1972, incluye a todos «los bienes muebles e inmuebles, producto de culturas anteriores al establecimiento de la hispánica en el territorio nacional» (Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, 2006). Acotando, el patrimonio metálico arqueológico mexicano es, entonces, cualquier objeto facturado en metal previo a 1521.

Es importante señalar que en América las sociedades simbólicas encuentran eco en cada una de las actividades que desempeñan; existe una estrecha relación entre los dioses y los elementos terrenales; la metalurgia es reflejo de este fenómeno. El valor de los elementos metálicos reside en su significado; en palabras de Falchetti los metales representan características propias de los dioses, es decir, los objetos resultan encarnaciones divinas. Bajo esta concepción resulta más comprensible la tipología, la iconografía, las técnicas y sobre todo el proceso ritual de elaboración de los artefactos así como el contexto en el que se han encontrado.

Comprender las implicaciones simbólicas de los objetos resulta relevante, sobre todo porque este patrimonio es ajeno y lejano –en cuanto a tiempo y a concepción–. No se debe olvidar que los artefactos son producto de la selección de procesos, la evolución de técnicas y la disponibilidad de materiales, situaciones que reflejan las implicaciones ideológicas de la sociedad que las produjo (Voloshinov, 1976: 24), por lo que deben considerarse todos estos aspectos antes de establecer cualquier juicio crítico sobre el estado de conservación, y por supuesto, antes de intervenir un bien cultural.

Bajo los precedentes anteriores, a diferencia de otra industria precolombina, la metalurgia prehispánica no cuenta con conclusiones tajantes debido a los pocos hallazgos de artefactos localizados en contextos arqueológicos controlados, por lo que en la mayoría de los casos la información sigue siendo hipotética. En países como Bolivia, Chile y algunas zonas de Perú han tenido más éxito en cuanto a zonas de trabajo del metal, encontrando restos de hornos, moldes e incluso áreas de extracción de los minerales; sin embargo, en Mesoamérica no se ha corrido con la misma fortuna. Existen trabajos aislados, lamentablemente pocos de carácter sistemático, en donde se relacionen los hallazgos con la tecnología de producción; un caso significativo se localiza en la zona Maya, en Mayapan donde se encontraron dos áreas de trabajo a las afueras de la ciudad (Paris, 2008: 43-66).

Otro ejemplo importante de investigación interdisciplinaria ha comenzado con el proyecto Arqueológico del Cerro de El Teúl, en Zacatecas, don-

de en 2009 encontraron lo que podría ser un horno de fundición.

Dado los pocos hallazgos encontrados en contextos arqueológicos, el empleo de las fuentes etnohistóricas como códices, imágenes obtenidas de cerámica decorada, e incluso pintura mural, ha permitido realizar inferencias en cuanto a las técnicas empleadas en la América precolombina.

Otra fuente de información las conforman las narraciones realizadas por evangelistas y cronistas de la época de contacto, las cuales deben considerarse como un fragmento de la realidad, ya que respondían a una visión europea y, por lo tanto, muchos de los procesos o materiales descritos, posiblemente estuvieron sujetos a la interpretación del narrador, quien al desconocer algún proceso o no estar familiarizado con cierto material buscó alguna similitud con su referencia más cercana, la tradición europea; situación evidente en las ilustraciones de los códices mesoamericanos como el Códice Florentino de Fray Bernardino de Sahagún (Sahagún, 2006) donde se observa una gran influencia occidental.

Acerca de la tecnología

Al hablar de la metalurgia en Mesoamérica se encuentra una limitante más, relacionada con el origen de la tecnología en la región. Una de las hipótesis más difundida y aceptada se refiere al intercambio tecnológico, producto de las redes de trueque comercial por cabotaje realizado por culturas del sur del continente. Dichos conocimientos fueron introducidos, según los especialistas, por la zona del occidente de la República Mexicana durante el periodo postclásico, extendiéndose hacia el centro, sur y oriente de Mesoamérica durante un periodo relativamente corto. Como se mencionó anteriormente, al no contar con un amplio desarrollo de estudios serios en el ámbito de la arqueometalurgia, dicha hipótesis hasta ahora aceptada como teoría por alguna sección de los especialistas, podría cambiar en los años venideros.

Por otro lado, los hallazgos arqueológicos descubiertos en condiciones de excavación controladas o incluso en contextos arqueológicos definidos han sido pocos en comparación con otras regiones del continente. Como ejemplos excepcionales se consideran las colecciones de la Tumba 7 de Monte Albán en Oaxaca (Caso, 1969), así como varias ofrendas de Templo Mayor de Tenochtitlán en la Ciudad de México (López, 1993). En contraste, la famosa colección de «El Tesoro del Pescador» resguardada en el Baluarte de Santiago en el puerto de Veracruz, fue producto de un decomiso, de la misma manera que la vasta colección del Museo Regional de Guadalajara, en Jalisco.

Otra situación a considerar es la escasez de artefactos localizados en un mismo contexto; por ejemplo, en la zona maya se han encontrado recientemente ofrendas en la zona de Lagartero, Chiapas (Rivero Torres, 2007), donde únicamente se ubicaron cinco cuentas y un cascabel de cobre. Dada la cantidad de objetos, la información tampoco se considera muy representativa para la arqueometalurgia mesoamericana.

Una metodología de acercamiento

Desde el Seminario Taller de Restauración de Metales de la ENCRyM se ha adoptado la metodología de acercamiento y análisis al patrimonio cultural desarrollada por el proyecto ANDREAH (Análisis No Destructivos para el Estudio de Arte, Arqueología e Historia). Como las siglas lo señalan, la metodología consiste en realizar una primera inspección macro y microscópica, tras la cual se emplean técnicas analíticas en función de las interrogantes derivadas del objeto cultural y las aportaciones propias de cada técnica. Dentro de este nivel de investigación se pueden efectuar análisis *in situ* como la toma de radiografías y fluorescencia de rayos X, recursos suficientes para efectuar el dictamen de la obra y establecer el estado de conservación, así como los posibles tratamientos. En esta primera etapa se emplean técnicas de análisis no destructivas, promoviendo la conservación integral del objeto y la obtención de datos simultáneamente.

Una vez concluidos los tratamientos de conservación, si la obra lo requiere y si continúan abiertas interrogantes o incluso si con la intervención surgen más incógnitas, se realiza una segunda inspección y registro detallado; para lo cual se establecen protocolos de investigación de acuerdo a problemáticas específicas que requieren mayor profundización y por ende el empleo de otros recursos de análisis. Generalmente en este segundo nivel, la obra se

traslada a los laboratorios especializados como es el caso de los microscopios electrónicos, o al acelerador de partículas para realizar PIXE, RBS, entre otras técnicas.

Bajo esa metodología de trabajo se han caracterizado colecciones como la orfebrería de la Tumba 7 de Monte Albán (Peñuelas Guerrero, 2011), piezas del Cenote Sagrado de Chichén Itzá (Contreras 2007),o cuentas de cobre de Lagartero, Chiapas, entre otras. Contando con la participación de un grupo interdisciplinario, que incluye conservadores, arqueólogos, físicos, químicos y fotógrafos.

Dentro de este tipo de grupos de investigación del patrimonio cultural, los conservadores son la piedra angular en la recuperación de información específica, ya que el enfoque particular de la disciplina permite vincular aspectos materiales e inmateriales de un objeto, a partir de la relación de la observación detallada de los materiales constitutivos, la técnica de factura con los procesos de alteración e incluso de uso de los artefactos.

En México la falta de estudios sistemáticos, aunado a la escasez de hallazgos dentro de contextos arqueológicos definidos, ha generado poca información fiable respecto al empleo de aleaciones y la relación con la cultura que las produjo.

Con los datos publicados se han establecido de manera incipiente tendencias sobre el empleo de aleaciones como rasgos distintivos entre las diversas regiones metalúrgicas de Mesoamérica, sin embargo este trabajo apenas ha comenzado.

El caso de los cascabeles puede ser uno de los más representativos ya que se ha analizado el mismo tipo de artefacto localizado en contextos diferentes; Schulze ha encontrando que en la zona del Altiplano, específicamente en Templo Mayor las aleaciones de cobre contienen plomo, arsénico y estaño; en el Golfo es más notable la presencia de estaño, poco arsénico y en muy pocas ocasiones plomo; mientras que en el occidente sólo presentan arsénico y en concentraciones variadas estaño; para el norte de Mesoamérica las aleaciones son preferentemente de cobre con muy poco arsénico y finalmente para la zona maya se vuelven a reportar los tres elementos plomo, arsénico y estaño (Shulze, 2008:).

Esta variedad de resultados sólo evidencia el estado de la arqueometalurgia en México en cuanto a conocimiento y comprensión del empleo y selección de aleaciones en regiones culturales específicas.

Otro tema interesante, dentro de la metalurgia mesoamericana, son las piezas doradas. Las fuentes etnohistóricas como el Códice Florentino mencionan el dorado por oxidación como parte de los procesos de acabado sobre piezas de cobre (Sahagún, 2006: 505). Sin embargo, la mayor colección de obras de aspecto dorado son propiamente piezas elaboradas con aleaciones de oro.

Se han encontrado escasos ejemplos realizados con dicha técnica como el caso del pendiente de San Francisco Caxonos de la Mixteca, en Oaxaca (Ortíz Díaz, y Ruvalcaba Sil, 2007). Por lo que al encontrar restos de dorado en alguna pieza de procedencia mesoamericana, resulta trascendental entender la técnica de factura, ya que podría tratarse de un objeto realizado en otra parte del continente y con ello hablar de un posible intercambio comercial y por ende cultural.

O por el contrario, podría ser el caso de una corrosión selectiva, producto de los fenómenos naturales de corrosión entre el artefacto y el contexto en el que se encontraba. Distinguir entre estas dos posibilidades es un trabajo que debe ser interdisciplinario, en el que el conservador juega un papel fundamental.

En el sur del continente, la región peruana por ejemplo, es ampliamente conocida por el empleo de técnicas de dorado como la electrodeposición (Lechtman, 1991). Por lo que distinguir entre una técnica y otra puede ser suficiente evidencia que permita aseverar la procedencia de ciertas piezas o abrir líneas de investigación hacia el comercio de zonas específicas. Localizar restos de estos dorados, entender la dinámica de alteración que ha promovido la pérdida parcial de ellos o la permanencia en algunos casos, es crucial y materia de los conservadores.

Dos ejemplos de estos dorados por electrodeposición se han localizado en la zona Maya: en el Cenote Sagrado de Chichén Itzá (Contreras, 2007) y en la zona de Lagartero en el estado de Chiapas.

Contar o desarrollar las herramientas científicas que permitan corroborar o diferenciar la técnica empleada, es una labor conjunta que se construye desde la interdisciplina. En algunos casos los resultados de los análisis podrían malinterpretarse ya sea por desconocimiento de la amplia gama de dorados realizados en la América Precolombina, o por la falta de vinculación de la información como algún proceso de limpieza anterior del que hubiera sido objeto la pieza analizada.

Durante la inspección del conservador, con la mirada especializada se logra diferenciar características específicas y relacionar diferentes aspectos materiales. Por ejemplo, al conocer y comprender las técnicas de factura empleadas por los orfebres mesoamericanos, los conservadores pueden inferir técnicas de factura de los artefactos sin la necesidad de realizar mayores análisis o requerir tomas de muestras para realizar una metalografía que confirme el vaciado de una pieza cuando el estilo, la época de elaboración y la aleación lo confirman.

Un ejemplo claro de esto lo encontramos en las piezas vaciadas con aleaciones binarias de plata de la Tumba 7 de Monte Albán (Peñuelas Guerrero, 2011: 16); durante la inspección de un par de anillos facturados con una aleación binaria de plata-cobre se detectaron dendritas a un aumento de 10× con un microscopio óptico.

Estos pequeños detalles a la vista de una persona no especializada pasarían desapercibidos e incluso se confundirían con la impronta de algún textil. Al encontrar detalles tan característicos de la estructura cristalina de los artefactos vaciados, la información obtenida sirve para corroborar la técnica de factura, conocer la temperatura de fundición a partir de los diagramas de fases de la aleación empleada y ejemplifica de manera clara, el lento enfriamiento al que fueron sometidas las piezas.

Con estos significativos ejemplos pretendemos dar pie a una reflexión sobre la importante labor de los conservadores en la arqueometría. El dato duro, sólo por tener una cifra del porcentaje de una aleación, aislado, sin el contexto de procedencia de una pieza, resulta inútil e irrelevante; promueve únicamente el desperdicio de información, de recursos tanto económicos como humanos y, en la mayoría de los casos, conllevan a la pérdida, también, de parte del material del artefacto.

El conservador es responsable de argumentar y evitar, en la medida de lo posible, la pérdida de recursos tanto económicos como académicos, al realizar análisis costosos para resolver interrogantes que podrían solucionarse de otra manera.

En este punto es importante señalar que, aunque las preguntas de investigación que estén por resolver sean trascendentales para la disciplina, si analizar una sola pieza no lo resuelve no es válido llevar a cabo análisis invasivos y destructivos, que conduzcan a retirar una porción considerable de la pieza para intentarlo.

Bibliografía

Caso, Alfonso (1969): *El Tesoro de Monte Albán*. Memorias III. México: INAH-SEP.

Contreras, J.; Ruvalcaba Sil J. L.; Arenas, A., y Latorre J. (2007): «Non Destructive study of gilded copper artifacts form the Chichen Itza Cenote». *Proceedings of the XV international conference on PIXE and its analytical applications*. Puebla: Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 1-4.

Hosler, Dorothy (1994): *The sounds and colors of power, the sacred metallurgical technology of ancient West Mexico*. Massachusetts: The MIT Press.

Lechtman, Heather (1991): *La metalurgia precolombina: tecnología y valores*. Santiago de Chile: Museo Chileno de Arte Precolombino-Banco O´Higgins.

López Luján, Leonardo (1993): *Las ofrendas del Templo Mayor de Tenochtitlan*. México: INAH.

México (2006): *Ley Federal de* 6 de mayo, *sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos* (en línea). Disponible en: <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/131.pdf>. (Consulta: 15 de julio de 2011).

Ortíz Díaz, E., y Ruvalcaba Sil, J. L. (2007): «An historical approach to a gold pendant: the study of different metallurgic techniques in ancient Oaxaca, Mexico, during the late post classic period». *Second International conference archaeometallurgy in Europe (Aquileia, 17-21 June 2007)*. AIM, pp. 89-95.

Paris, Elizabeth H. (2008): «Metallurgy, Mayapan, and the postclassic Mesoamerican world system». *Ancient Mesoamerica,* vol. 19, pp. 43-66.

Peñuelas Guerrero, G.; Contreras Vargas, J.; Ruvalcaba Sil, J. L.; Ortiz Díaz, E., y Hernández Vázquez, E. (2011): «Caracterización de la orfebrería de la Tumba 7 de Monte Albán, Oaxaca, México». *Notas Corrosivas. Memorias del 3er Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales*. Edición de Gabriela Peñuelas, Jannen Contreras y Pilar Tapia. México: INAH, pp. 7-19.

Rivero Torres, Sonia (2007): «El sitio Arqueológico de Lagartero Chiapas». *Liminar. Estudios Sociales y Humanísticos,* vol. 5, n.º 1, pp. 183-194.

Sahagún, Bernardino de (2006): *Historia General de las cosas de la Nueva España*. México: Porrúa.

Shulze, Niklas (2008): «From whom the bell tolls" Mexican copper bells from the Templo Mayor Offerings: analysis of the production process and its cultural context». *Materials issues in art and archaeology VIII*. Edición de Pamela B. Vandiver, Blythe McCarthy, Robert H. Tykot, Jose Luis Ruvalcaba-Sil y Francesca Casadio. Warrendale, PA: Materials Research Society, pp. 195-204.

Voloshinov, Valentín. (1976): *El signo ideológico y la filosofía del lenguaje*. Buenos Aires: Nueva Visión.

«Atlas de Patologías de Materiales»

Montserrat Pugès
Departamento de Conservación y Restauración. Servicio de Arqueología
Museu d'Història de Barcelona
mpuges@bcn.cat

María José Alcayde
IQS-Cetec-patrimoni. Institut Químic de Sarrià, Barcelona

Laia Fernández
Restauradora

María Molinas
Restaurauradora. Àbac Conservació-restauració S. L.

Resumen

La imagen es una herramienta que puede ayudarnos a conformar un lenguaje común y menos inductor a errores de interpretación que la lengua escrita. Basándonos en esta afirmación y en el formato de los atlas gráficos ya existentes en otras disciplinas, se propone la confección de un atlas de patologías que se pueda utilizar como herramienta para determinar el estado de conservación de los materiales patrimoniales. El objetivo de este proyecto es hacer accesible el atlas a través de Internet, aprovechando las posibilidades de difusión y fácil consulta que nos proporciona. La confección del «Atlas de Patologías de Materiales» está abierta a los profesionales de la conservación-restauración de patrimonio, y en extensión a profesionales o personal interesado, y nace con la pretensión de ser un trabajo en permanente evolución.

Palabras clave

Atlas, patologías, materiales, alteración, diagnóstico, visual.

Abstract

Images are a special tool that may help us to create a common language, less misleading than the writ-

ten language. Taking into account this statement and the graphic atlas already used in other disciplines, it is proposed the creation of an atlas of pathologies which could be used as a tool for the description of the conservation state of heritage materials.

The aim of this project is to make this atlas approachable through Internet, taking the advantage of its possibilities of great diffusion and easy search.

The achievement of the «Atlas of Materials Pathologies» is open to all professionals of conservation-restoration of heritage and it is awakened to be permanently growing.

Keywords

Atlas, pathology, materials, alterations, diagnosis, visual.

Introducción

La determinación del estado de conservación de una pieza mediante una inspección visual o con la ayuda de una lupa binocular, es el sistema más habitual y comúnmente empleado por el conservador-restaurador.

No hace falta entrar en justificaciones porque pueden ser tan simples como la falta de recursos, o tan especiales como la situación del lugar donde se encuentran. Lo cierto es que con el paso de los años, se va recopilando un álbum de imágenes mentales que constituyen la mejor guía personal comparativa para efectuar diagnósticos rápidos sobre los objetos con los que se trabaja. Dicho de otra forma, la experiencia acumulada en forma de imágenes, se transforma en una herramienta de trabajo intangible importantísima. Por suerte, la toma de imágenes fotográficas ayuda a aligerar la carga acumulada.

Pero muchas veces las imágenes no son suficientes y necesitan ir acompañadas de palabras. En el caso que nos ocupa se hace imprescindible, ya que nos referimos a descripciones de formas de alteración. En este caso, la búsqueda del nombre de la imagen, su «bautizo», lo que los lingüistas llaman «término», y que acompaña la descripción correspondiente, se complica.

Existen numerosos trabajos al respecto. Los más antiguos, de los que tenemos conocimiento, corresponden a recopilaciones terminológicas de alteraciones de piedra, pero también se han hecho trabajos, para metales, pintura, vidrio y documento gráfico, entre otros, aunque generalmente no contienen suficientes ilustraciones de lo que describen y por tanto, pueden conducir a confusiones y errores.

A pesar de que existe un listado de términos definitorios para algunas patologías, más o menos consensuados y aceptados, la realidad es que a día de hoy, no se dispone de un diccionario terminológico capaz de llenar el vacío al que nos referimos, lo cual, como es obvio, representa un problema de comunicación.

Se requieren recursos que ayuden a difundir y comprender problemáticas de conservación común de los bienes patrimoniales.

La conservación del patrimonio es una disciplina joven que avanza rápidamente debido en gran medida a las nuevas tecnologías. Gracias a las cuales hoy nos podemos proponer reunir esfuerzos para establecer redes que nos permitan compartir el conocimiento.

Este artículo no constituye ningún trabajo en sí, sino más bien es una invitación a la participación. Una invitación a formar parte de un proyecto, que aunque ya ha comenzado a dar los primeros pasos, debe ir creciendo día a día gracias a la aportación de los profesionales, que de una manera u otra están relacionados con las patologías de los materiales.

En un primer momento, se idea como herramienta de ayuda para la conservación de patrimonio, pero está abierto a todo tipo de materiales actuales, ya que cualquier patología en los materiales puede ayudar a entender procesos de degradación a profesionales de diferentes ámbitos, y de todos modos, ¿dónde queda la línea de separación al incluir el patrimonio industrial y otros, dentro de las fronteras que nos competen?

«Atlas de Patologias de Materiales»

El trabajo que se presenta es fruto de la experiencia adquirida en el campo de la conservación-restauración de patrimonio sobre un amplio espectro de materiales.

También es fruto de la preocupación de realizar un trabajo riguroso, a menudo sin los recursos deseados.

Y también, de la voluntad de compartir el conocimiento adquirido, conscientes de que esta es una disciplina minoritaria, no rentable en términos económicos y de una gran responsabilidad por los elementos sobre los que se actúa.

De los diccionarios terminológicos a los glosarios ilustrados

Otras ramas del saber, hace ya muchos años que han tenido la necesidad de acompañar la palabra con imágenes. Nos referimos a disciplinas como las ciencias naturales, más concretamente, la botánica y la zoología, o las ciencias de la salud, como la medicina. En el primer caso, encontramos publicaciones en forma de guías visuales que tienen como único objetivo identificar un elemento, que se muestra en imagen y se describe detalladamente (fig. 1).

En el caso de la medicina, aparte de ilustrar y describir una afección, permiten establecer un diagnóstico. Esta es, justamente, la diferencia entre guía visual y atlas médico: la capacidad de efectuar un diagnóstico. Este tipo de publicaciones, originalmente en forma de libro, se hacen actualmente en formato digital, en una extensísima gama y presentación muy variada (fig. 2).

Respecto al campo de la medicina, apenas hace dos meses el Hospital Ramón y Cajal de Madrid presentó una aplicación para iPad que consiste en un atlas médico de afecciones de la piel, que ilustra claramente cómo ayudan este tipo de herramientas a establecer un buen diagnóstico.

En el terreno de la conservación, y según nuestro conocimiento, existen ejemplos de vocabularios ilustrados en formato de libro, algunos también consultables por Internet, que se centran en las descripciones de los materiales alterados. Dado que consideramos estas aportaciones de gran utilidad e interés, queremos destacar la necesidad de una mayor profundidad en las descripciones y de ampliación en el abanico de materiales existentes.

Otros aspectos a contemplar son las posibilidades de interacción y colaboración que ofrecen los últimos avances relacionados con Internet. De esta forma, y después de diversas iniciativas con diferentes materiales como la piedra, los metales y el vidrio, se hace una nueva propuesta: se trata de reunir la máxima información posible sobre las patologías de materiales, en formato original. Aprovechando las ventajas que ofrece Internet, el «Atlas de Patologías de Materiales» debería ser esencialmente visual. Visual porque aún no se ha dado nombre a muchas alteraciones que sufren la amplia gama de materiales patrimoniales, y a diferencia de un diccionario ordenado por palabras, aquí se establece una organización por imágenes.

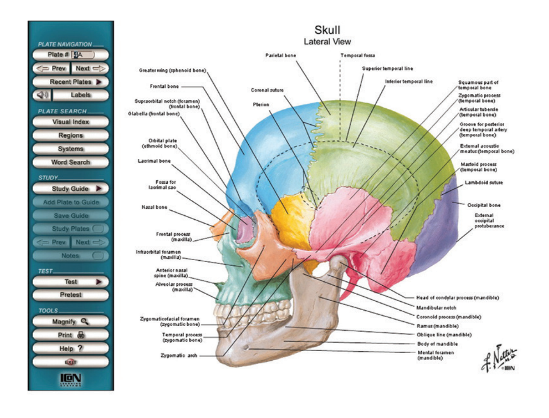


Figura 2. Ejemplo de atlas de medicina en formato digital.

El atlas está concebido en formato web y contiene un archivo de fichas que hacen referencia a patologías de los diferentes materiales que engloba. De acceso gratuito, se pretende que contemple todo tipo de materiales tradicionales y modernos, que sea participativo y abierto a consulta. En cuanto a la lengua de difusión, creemos que debe poder ser consultable en varios idiomas, aunque eso siempre dependerá de la participación.

Nuestra propuesta: «Atlas de Patologías de Materiales»

Recopilando los criterios y objetivos expresados anteriormente, y con la ilusión de materializarlos en un producto real, se intenta explicar cómo se ha concebido y diseñado la web del «Atlas de Patologías de Materiales» (fig. 3).

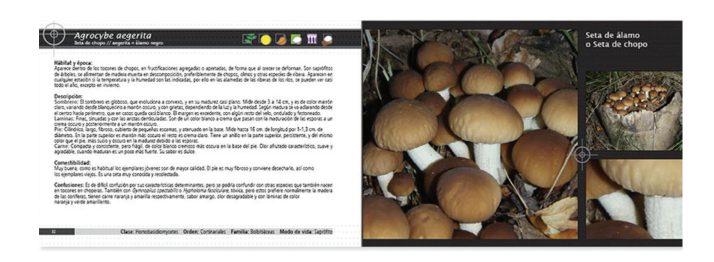


Figura 1. Imagen de una guía visual botánica para identificación de especies.

Espacio de participación

La participación en el proyecto gira entorno de la propia construcción del atlas, bien sea mediante la aportación de una nueva patología o bien en la discusión que se pueda generar previo a su validación. En el espacio de participación encontramos el foro, el formulario y el espacio de cuarentena. Desde el foro de opinión de los usuarios o desde el foro de expertos, se prevé recoger las opiniones, comentarios y propuestas de mejora. El foro de expertos se compone de grupos de especialistas en cada uno de los materiales que contempla el atlas. Para proponer la inclusión de una nueva patología, la web dispondrá de un formulario, diseñado expresamente, donde se definen los requisitos indispensables para hacer esta aportación en forma de ficha. El espacio que llamamos «de cuarentena», también estará abierto para consultar las propuestas de nuevas entradas y ver cuáles han sido ya incorporadas y cuales están todavía en construcción o pendientes de validación.

La ficha de la patología

El atlas se compone de un número indeterminado de fichas organizadas por materiales. La ficha está concebida con la inclusión de diversos campos que dan diferentes informaciones de la muestra que sirve de ilustración de la alteración que se describe. Los campos son:

- Nombre de la patología.
- Imágenes de la patología (en una muestra concreta).
- Origen de la muestra haciendo referencia de lo que es, su procedencia, datos históricos, proceso de fabricación y otros datos que pudiesen ser de interés.
- Analíticas aportadas y sus comentarios.
- Artículos publicados y otras referencias sobre la patología que se describe (con posibilidad de link a pdf).
- Autoría de la ficha con los datos personales del autor y contacto.
- Bibliografía conocida sobre el tema.

En cuanto a las imágenes, obligatoriamente se deben incluir:

- Fotos *de visu*, con escala de color (mínimo una, pero pueden ser más si se cree necesario) con su correspondiente descripción.
- Foto con lupa, min × 30 (es lo que habitualmente emplean los restauradores), con su correspondiente descripción.
- Nombre del autor/es y características de la fotografía.

Opcionalmente, la ficha también mostrará imágenes de microscopía electrónica u otras técnicas complementarias, con su correspondiente interpretación. No deben faltar los pies de foto u otros detalles habituales en las páginas web.

Figura 3. Atlas de patologías de materiales: espacio abierto de participación en formato web.

La búsqueda: sistemas de clasificación

Otro detalle importante es el de la búsqueda, donde aparte de poderse hacer de forma directa mediante palabra clave, se ha introducido un sistema que nos ofrezca la posibilidad de hacerlo visualmente. Está ideado a partir de la comparación de imágenes que se tendrían que buscar en función de la naturaleza del material, del sustrato y de algunas características físicas que puedan presentar la alteración. Aspectos como el color, la textura, la forma... representan una forma de guiarnos en la búsqueda de la imagen deseada y ayuda a establecer el diagnóstico. De este modo, se puede imaginar que

queremos identificar un recubrimiento blanquecino que hay sobre nuestra pieza de plomo. Como primer paso iríamos a metales, desde aquí a plomo, y para seguir aproximando la búsqueda, se establece las posibles alteraciones, de forma estratificada, según si se trata de un depósito, una alteración en la superficie, una alteración del sustrato o bien un indicador de fabricación (por ejemplo, marcas de un molde) (fig. 4).

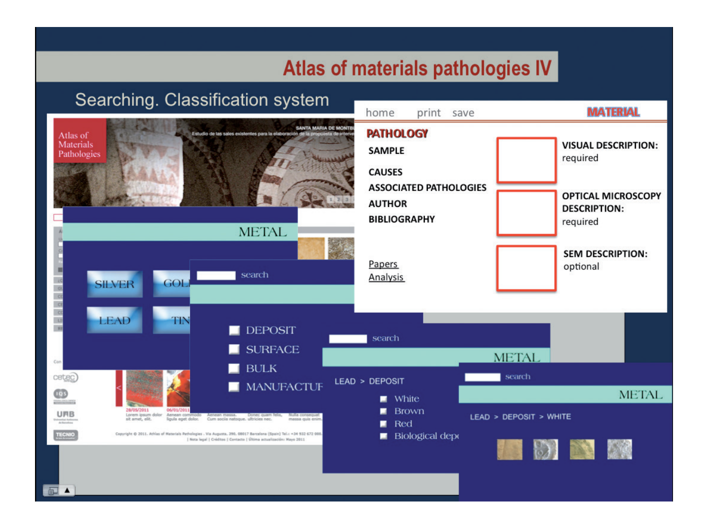


Figura 4. Esquema de un ejemplo de búsqueda visual de una patología: depósito blanquecino sobre una pieza de plomo.

Ejemplos ilustrativos

– Muestras de vidrio. En la figura 5 se muestra un ejemplo de una ficha de una patología de vidrio. Se trata de una patología que se ha llamado «pérdida de grisalla», con una imagen que se puede aumentar según se desee. A la derecha de la imagen hay una descripción de lo que se observa, y a la izquierda una identificación de la muestra a la que se hace referencia, sus características morfológicas y su procedencia. La información que se aporta debe ser clara y útil para el objetivo que se persigue: identificación y diagnóstico de la patología.

En «causas» se puede obtener la explicación que ha podido producir esta alteración y en «patologías asociadas» se encuentra un link que conduce, opcionalmente, a las entradas que puede ser interesante conocer. En este caso, la muestra se acompaña de una foto de microscopio con la referencia de los aumentos y características de la foto, sin variar la descripción ya hecha. Debido al tipo de alteración, no se cree necesario aportar más información. Éste sería un ejemplo de un caso sencillo de una patología bastante habitual que ayudaría a fijar el concepto de diccionario de términos deseado.

En otro ejemplo (fig. 6), también de vidrio, se puede ver una ficha que hace referencia a otra alteración, en este caso más compleja que la descrita anteriormente, y que requiere de otras técnicas para poder ilustrarla y describirla. Se trata de un ejemplo de alteración llamado *meso-*

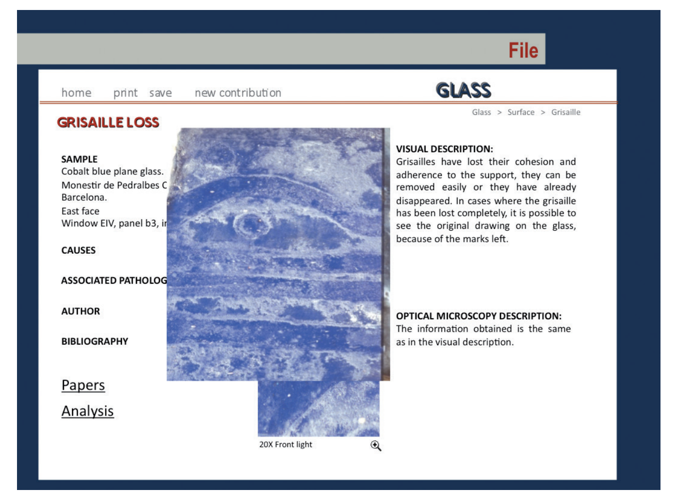


Figura 5. Ficha ejemplo de patología en vidrio: pérdida de grisalla.

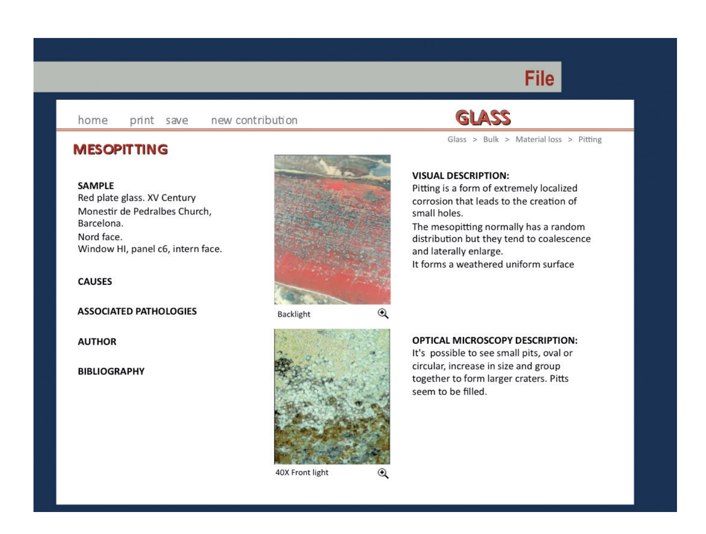


Figura 6. Ficha ejemplo de patología en vidrio: *mesopitting.*

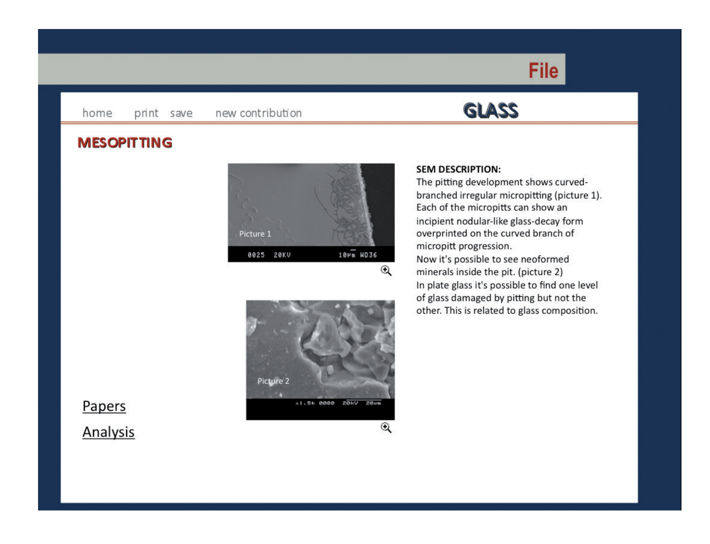


Figura 7. Imágenes de SEM de mesopitting sobre vidrio.

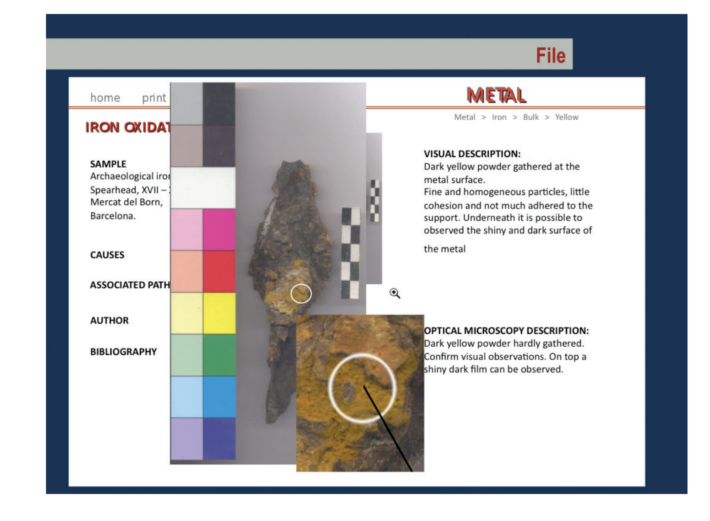


Figura 8. Ficha ejemplo de patología sobre hierro.

pitting que, aparte de los campos descritos anteriormente, se acompaña de mayor número de imágenes. En este caso, son imágenes de microscopía electrónica (SEM) que amplían y determinan la información (fig. 7). En el campo «artículos» se podrían obtener artículos del autor sobre la ficha, y que estarían adjuntos en formato pdf.

– Muestras de metal. Para mostrar otro ejemplo, se ha escogido una ficha de metales, en este caso de hierro, donde se pueden obtener diferentes aumentos, accediendo a través de la lupa (fig. 8).

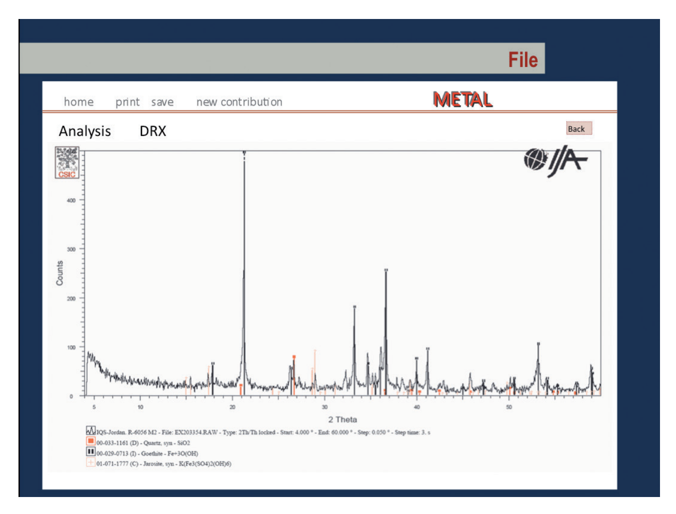


Figura 9. Análisis por DRX del producto de alteración del metal.

El formato es igual que el explicado anteriormente, aunque en este caso, se puede acceder a través de «análisis» al espectro de la Difracción de RX que complementa la descripción del tipo de patología (fig. 9).

Conclusión

Mediante esta propuesta del «Atlas de Patologías de Materiales» se pretende conseguir mostrar el amplio espectro de posibilidades que se pueden obtener de la aplicación de las nuevas tecnologías y los avances técnicos en el campo de la conservación-restauración. El objetivo es aportar una web sencilla y útil que pueda ser construida y ampliada entre todos.

Este trabajo, como ya hemos dicho, no está concluido, ni en el planteamiento final ni mucho menos en su contenido. El equipo de trabajo está abierto a cualquier tipo de mejora que se pueda introducir. Si pensáis que la ciencia y el mundo en general, avanzan a base de pequeñas acciones que conviene compartir, creemos que la propuesta os gustará, y lo que es más importante, que participareis en su mejora. Nuestro propósito es que sea un atlas en constante evolución.

Aunque la web se encuentra todavía en construcción, se puede tener acceso a ella desde:
www.cetec-patrimoni.com o desde www.materials-pathology.com

Agradecimientos

Este proyecto cuenta, de momento, con el soporte de la Universidad Autònoma de Barcelona (UAB), del Instituto Químico de Sarrià (IQS - Universidad Ramón Llull) y del Centre Tecnològic per la Conservació del Patrimoni (Cetec-patrimoni) que han puesto a nuestro servicio el servidor que albergará la web. Sin su ayuda este proyecto no hubiese podido emprenderse.

Agradecer a los organizadores del congreso la oportunidad de presentar este trabajo en un fórum tan especializado como este.

Bibliografía

Arnold, A.; Jeanette, D., y Zehnder, K. (1980): *Proposal for a terminology of weathering phenomena on building stone*. Roma: ICOMOS GP 80.

Conde-Salazar, Luis (ed.) (2006): *Piel de cera: Olavide, San Juan de Dios y el Museo*. Madrid: Luzán 5, S. A.

Esbert, R. M.; Ordaz, J.; Alonso F. J., y Montoto, M. (1997): *Manual de diagnosis y tratamientos de materiales pétreos y cerámicos*. Barcelona: Collegi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona.

García-Vallés, M.; Gimeno-Torrente, D.; Martintez-Manent, S., y Fernández-Turiel, J. L. (2003): «Medieval stained glass in a Mediterranean climate: Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products». *American Mineralogist*, vol. 88, pp. 1996-2006.

Leoni, Massimo (1984): *Elemento di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*. Firenze: Opus Libri.

Martínez, Samuel (2008): *Manual de micología sostenible en la Serranía de Cuenca. Buenas prácticas en la recolección e identificación*. Cuenca: Prodese.

Méndez, Miguel Ángel (2011): *Doctor ipad* (en línea). El País, miércoles 30 de marzo de 2011. Disponible en: <http://www.elpais.com/articulo/Pantallas/Doctor/iPad/elpepirtv/20110330elpepirtv_2/Tes>. (Consulta: junio de 2011).

Mourey, William (1987): *La conservation des antiquités métalliques*. Draguignan: L. C. R. R. A.

Netter, Frank (2003): «Interactive atlas of human anatomy v3.0». (CD-rom), *Icon Learning System*. Philadelphia: Netter Basic Science.

Normal C79/26. (1981): «Lessico per la descrizione macroscopica delle alterazioni sui manufatti in pietra». *Sulla conservazione della pietra,* Quaderni 2. Roma: Ministero per i beni culturali e ambientali ufficio studi.

Normal 1/88, (1990): «Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico». *Macroscopic alteration of stone materials: glossary*. Roma: Comas Graphica.

Rilem Commission 25-PEM, (1980): «S.I. Essais recommandés pour mesurer l'alteration des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. Recommandation provisoires». *Matériaux et constructions*, vol. 13, n.º 75. Bordas-Dunod, pp. 175-253.

Verges-Belmin, Veronique (2008): *Illustrated glossary on stone deterioration patterns*. París: ICOMOS-International Scientific Committee for Stone.

V.V. A.A. (1989): *Nomenclatura i atlas de formes d'alteració en construccions monumentals i urbanes*. Beca Ajuts a la recerca terminológica. Convocatoria1988 (treball no publicat).

Proyecto de restauración del transbordador Nicolás Avellaneda

Antolin Magallanes
Fundación × La Boca, Buenos Aires
info@fundaciónxlaboca.org.ar

Fernando Fornas
Fundación × La Boca, Buenos Aires

Ricardo Domingo Marchese
Ricardo Marchese Restauraciones

Resumen

Inaugurado el 31 de mayo de 1914 es el único exponente de su tipo en América. Fueron construidos 20 de estos transbordadores, mal llamados puentes, solo ocho sobreviven actualmente en el mundo. Fabricado en una estructura de acero por Earl of Dudley Steel en Inglaterra y ensamblado en Buenos Aires mediante roblones (remaches de gran tamaño), el Nicolás Avellaneda transbordaba peatones, carros y tranvías en cuatro minutos.

Funcionó hasta 1960 y en 1994, estuvo a punto de ser desmantelado. En 2010, a través de un convenio de cooperación se encomienda al Centro Argentino de Ingenieros, los estudios para determinar el estado estructural, la factibilidad de restauración y las especificaciones técnicas para el llamado a licitación.

Realizados los estudios se desprende de los mismos que la estructura está en condiciones de prestar su función. También de acuerdo a estos análisis el transbordador está construido en acero soldable y la oxidación que muestra es superficial, permitiendo que solo deban reemplazarse piezas de poco tamaño. La Fundación × La Boca tiene elaborado el plan de manejo que es un documento dinámico de planificación. Define zonas de amortiguación y encara la problemática de la transitabilidad, evaluando la mayor afluencia turística.

Palabras clave

Transbordador, acero, Fundación × La Boca, Buenos Aires.

Abstract

The Nicolas Avellaneda Transporter Bridge was inaugurated on May 31st of 1914; it's the only exponent of its kind in America. There were 20 built, but only 8 remain currently around the world. It was built in a steel structure by Earl of Dudley Steel in England and assembled in Buenos Aires whit rivets.

The Nicolas Avellaneda transported pedestrians, tramways and carts in 4 minutes. It was operational until 1960 and in 1994 it was about to be dismantled. In 2010 the Argentinean Engineering Center carried out studies for the determination of the structural state, the restoration feasibility and the technical specifications for auction reparation.

The conclusions are very optimistic: the structure is steady, the steel can be welded and the rust is only superficial. Therefore, only minor pieces need to be replaced. The Fundacion × La Boca has elaborated a planning and management document, evaluating the influence of the Transporter Bridge in the closer neighborhoods and a major touristic affluence to the area.

Keywords

Transporter bridge, steel, Fundación × La Boca, Buenos Aires.

Historial

Entre los siglos XIX y XX se construyeron en el mundo veinte transbordadores (incorrectamente llamados «puentes»), de los cuales solo quedan ocho en pie. Uno de ellos es el Nicolás Avellaneda, sobre el Riachuelo, en el puerto de Buenos Aires, en el barrio de La Boca, Argentina (fig. 1). Es el único en América y se inauguro el 31 de mayo de 1914. De los siete restantes, tres están en el Reino Unido, uno en España, dos en Alemania y uno en Francia.

El transbordador posee una estructura de acero fabricada en Inglaterra por Earl of Dudley Steel y armado en Buenos Aires como si fuera un mecano, con la técnica de uniones mediante roblones (remaches de gran tamaño). Su altura es de 52 m, el ancho de las columnas es de 27 m, apoyadas en ocho cilindros de hormigón de 4 m de diámetro y 24 m de profundidad. La separación de dichas columnas es de 77,5 m, tramo libre que deja para la navegación. La plataforma transbordadora de 8 m por 12 m soporta 50 toneladas de peso y cuelga de un armazón rígido suspendido de un carro superior (sistema Scherzer), traccionado por un sistema de cables y poleas. Podía operarse desde la casilla de la sala de máquinas o desde un puesto de control en la plataforma transbordadora.

Transbordaba peatones, carros, vehículos y tranvías en cuatro minutos. Funcionó hasta 1960. En 1994, tras haberse ordenado su desarme para vender como chatarra, los vecinos junto con los legisladores impidieron su desaparición (fig. 2).

El transbordador une ambas márgenes del Riachuelo, dos partes de una misma estructura urbana continua, cortada por el río. Da conectividad a escala barrial, pintoresca, doméstica y cotidiana. Un transbordador que fue pensado para unir dos riberas, con afluencia de trabajadores y familias que habitaban ambas márgenes con astilleros, saladeros, jabonerías, aserraderos, frigoríficos, etc.

Es un hito urbano representativo del área sur de Buenos Aires. Es un destacado testimonio de la ciudad de principios de siglo XX. Donde se pasee, su silueta industrial enseguida provocará el reconocimiento del lugar señalado. Todos dirán: Argentina, Buenos Aires, La Boca. El transbordador nos está mirando y nos interpela desde su historia, esa historia que vio florecer y morir a «nuestra revolución industrial» (fig. 3).

La Fundación × La Boca trabaja para lograr la restauración, puesta en valor y funcionamiento del transbordador como parte de la recuperación del patrimonio histórico, y obtener la declaración de Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO. En 1995 el transbordador fue declarado Sitio de Interés Cultural, y además protegido por la declaración de Monumento Histórico Nacional.

En 2008 la fundación inaugura el Centro de Interpretación en un edificio a 20 m del transbordador. Allí se llevan a cabo actividades culturales.

En 2009, a través de un concurso nacional de ideas, se presentaron proyectos arquitectónicos y urbanísticos para las áreas aledañas (fig. 4).

En 2010, a través de un Convenio de Cooperación, se encomienda al Centro Argentino de Ingenieros, los estudios de ingeniería correspondientes para determinar el estado, la factibilidad de restauración y las

Figura 1. Postal del transbordador. Fotografía: Archivo General de la Nación, 1932.

especificaciones técnicas para el llamado a licitación. Una característica casi única de este Transbordador es la fácil accesibilidad de discapacitados, dado que el acceso a la barquilla se encuentra al mismo nivel que la calzada.

Factibilidad de restauración

De los estudios se desprende que la estructura está en condiciones de prestar su función. Esto surge, entre otros estudios, de un ensayo simulando en el túnel de viento tolerando 200 km/hora.

El transbordador, de acuerdo a los análisis, está construido de acero soldable y la oxidación que presenta es superficial. Sólo deberán reemplazarse piezas menores y las maderas de las pasarelas. No se detectan roblones descalzados.

La mayor intervención se realizará en la planta motriz, el sistema de traslación y los sistemas de comando.

Su puesta en valor traerá más beneficios de los que podrían obtenerse con su destrucción. La puesta en servicio de este paso simplificaría la vinculación de ambas márgenes, que en la actualidad es atendida por pequeñas embarcaciones que cruzan pasajeros de un lado a otro cuyos embarcaderos se encuentran a los pies del transbordador. Esta situación significaría un beneficio social, ya que el traslado seria más eficiente, menos riesgoso y más cómodo.

El transbordador fue puesto en funcionamiento en el año 1914, prestando servicio hasta la década de los sesenta, en que fue desactivado. El mantenimiento del mismo durante su vida útil lo realizó el personal del Ministerio de Obras Públicas, más específicamente de la Dirección Nacional de Vías Navegables.



Figura 2. Transbordador en la actualidad. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.



Figura 3. Construcción del transbordador. Fotografía: Archivo General de la Nación, 1913.

Luego de haber sido desactivado, se suspendieron tales tareas. En consecuencia su estado de abandono fue creciendo, y en forma paralela también avanzó el estancamiento del área urbana en la que se haya emplazado (fig. 5).

En la actualidad, Argentina se ha convertido en un objetivo turístico internacional, y esta circunstancia favorece la explotación de los diversos atractivos de nuestro territorio, entendiendo que los mismos pueden generar recursos a partir de insertar el bien en los circuitos de esta actividad.

El contexto urbano del puente, y La Boca en particular, constituye un área altamente explotada por los operadores de turismo, y esto potencia la factibilidad de proyectar la puesta en valor del mismo. Claro está que esta acción no constituye una tarea sencilla debido al estado en el que se encuentra.

Los largos años de abandono no resultaron gratuitos para la sólida estructura férrea, sobre todo porque necesita de una constante atención y de la intervención periódica en su pintura protectora que evite los efectos nocivos de la humedad.

En este sentido, y previo a cualquier intención de propuesta de puesta en valor, resulta imprescindible la realización de un relevamiento exhaustivo del bien, como lo ha realizado el Centro Argentino de Ingenieros. El mismo incluye las pruebas de laboratorio y de campo necesarias que permiten minimizar el margen de error y garantizar la documentación técnica para determinar el volumen de la intervención.

Como síntesis se puede decir que el puente «Nicolás Avellaneda», a pesar de los más de cincuenta años en desuso, se encuentra en condiciones para ser intervenido y reactivado.



Figura 4. Vista de la entrada. Fotografía: Archivo General de la Nación, 1930.



Figura 5. Mecanismo de traslación. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.

La pintura negra protectora original ha desaparecido casi en su totalidad, dejando, en consecuencia, el hierro expuesto a la humedad que es el principal verdugo de estas estructuras.

Si bien la corrosión se encuentra presente en casi todos los sistemas componentes del bien, es un oxido estable y no ha generado un daño tal que se evidencien riesgos de inestabilidad.

La razón fundamental por la que no está en riesgo la integridad del puente podría encontrarse en la considerable sección de los perfiles de hierro estructurales que, a pesar del óxido, siguen cumpliendo la función para los que fueron calculados. Se ha comprobado, a nivel mundial, que las construcciones inglesas de esa época presentaban un sobredimensionamiento notable.

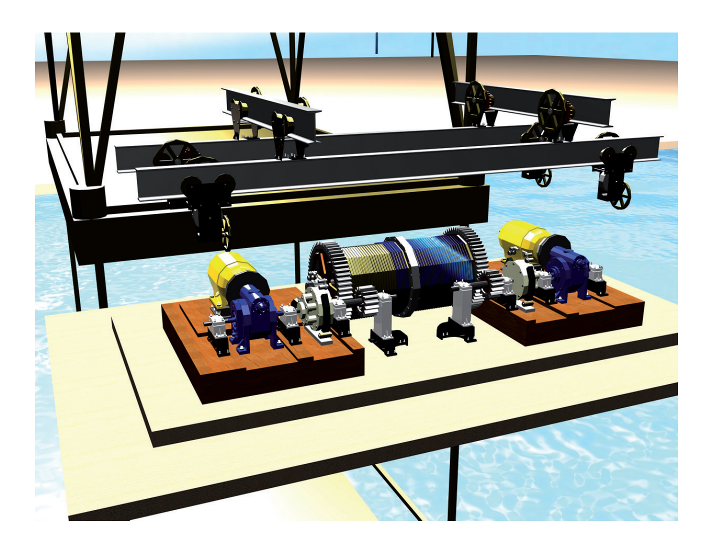


Figura 6. Esquema de Motores. Fotografía: Ing. Fernando Forlán, 2010.

Han sido analizadas las características del material original y del de reposición. Se procederá a identificar los elementos nuevos, con la condición de «no original», así como el año de la intervención en el que serán introducidos al sistema, de acuerdo a las reglas del arte de la restauración. La superficie corroída deberá ser limpiada a fin de dejar expuesto el material en buenas condiciones para su posterior tratamiento protector.

En el caso de las estructuras secundarias, como son las pasarelas, el grado de deterioro es mayor y por lo tanto requieren especial atención, puesto que además poseen calzadas de madera que se encuentran en muy malas condiciones y que serán totalmente cambiadas.

El sistema de movilidad de la plataforma se encuentra desactivado y presenta una nimia cantidad de faltantes. Es notable el perfecto estado de conservación de los engranajes que componen el sistema de tracción (fig. 6).

Se dotará de dos motores nuevos (50 HP), así como de toda la instalación eléctrica de potencia y comando.

> «Todo complemento reconocido como indispensable, se destacara de la composición arquitectónica y llevara el sello de nuestro tiempo». Carta de Venecia, Art. 9.
> «Cuando las técnicas tradicionales se revelan inadecuadas, la consolidación de un monumento puede asegurarse apelando a otras técnicas más modernas de construcción cuya eficacia haya sido demostrada». Carta de Venecia, Art. 10.

En la actualidad dos grandes canalizaciones de gas, que salvan el Riachuelo entre ambas márgenes, utilizan como soporte al pórtico del puente. Esta mala decisión de uso ya ha sido resuelta mediante la implementación de un tendido bajo el lecho del río. Estas intervenciones pueden ser sencillas de revertir en lo físico, simplemente retirando todos aquellos elementos que no sean legítimos de la obra de 1914.

También es posible que ciertas modificaciones introducidas a lo largo de la vida útil de los bienes hayan adquirido valor y puedan pasar a formar parte del patrimonio a conservar; en este caso se deberá analizar con cuidado cada elemento que se retira, en-



Figura 7. Amarradero. Fuente: Fundación x La Boca, 2010.

tendiendo que hasta el momento en el que se inicia la intervención, todo lo que esté presente en el monumento forma parte de su historia y puede tener valor documental.

Cabe hacer especial mención del sistema de transbordo utilizado en la actualidad para el cruzar el Riachuelo, pues los botes a remo actualmente forman parte del conjunto monumental, los embarcaderos junto con las casillas de peaje se vinculan directamente con las bases de las pilas de apoyo del puente. Los botes cruzando una y otra vez de lado a lado del cauce, definitivamente forman parte de la evolución histórica no solo del puente en si mismo, sino de la acción de «cruce» (fig. 7).

Los medios de cruce poseen formas que responden a características hidrológicas, topográficas o urbanísticas. Tal es el caso del célebre paso de Burgos en el remate de la actual avenida Sáenz, que une el barrio de Pompeya con la localidad de Valentín Alsina. Este fue uno de los primeros habilitados y fue por aquí por donde ingresaron a la ciudad de Buenos Aires las tropas inglesas en ambas invasiones de 1806 y 1807. Por lo tanto el sitio adquiere valor más allá de la sucesión de estructuras destinadas a salvar el curso de agua.

Por último es necesario nombrar la situación del Riachuelo, pues se convierte en un agente de agresión debido a su elevado nivel de contaminación (fig. 8).

Por otra parte la evaporación de estos fluidos altamente polucionados entra en contacto con la estructura de hierro. Así es que se están efectuando los análisis de laboratorio a fin de determinar el medio más pertinente de protección que se deberá aplicar.



Figura 8. Detalle de remachado. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.



Figura 9. Área de amortiguación. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.

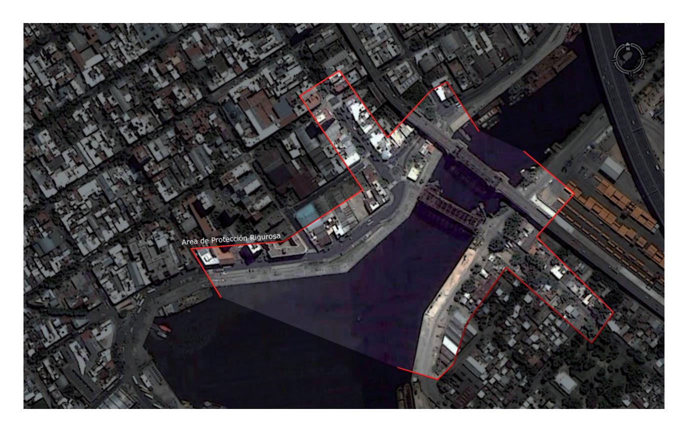


Figura 10. Área de protección rigurosa. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.

Plan de Manejo

El trasbordador Nicolás Avellaneda cuenta con un «Plan de Manejo», definido como herramienta inicial. Un «Plan de Manejo» es un documento dinámico que permite ser empleado como instrumento universal de planificación. En el ámbito de los bienes patrimoniales de una sociedad, se encarga de los lineamientos indispensables para la protección, conservación, puesta en valor y administración de dichos bienes, los cuales almacenan, por lo general, un gran contenido histórico, social y cultural.

Por otra parte han existido varias instancias de trabajo participativo y/o especializado en que se ha planteado la necesidad de enfrentar ciertos aspectos relacionados con las distintas dimensiones del trasbordador Nicolás Avellaneda. Todos ellos han sido incorporados al presente documento y tienen relación con las siguientes áreas:

Definición de una zona de amortiguación

La protección del patrimonio no se limita al bien en si mismo, sino que incluye su entorno inmediato. Tal como queda expresado en el art. 5 de las Normas de Quito:

> «El área de emplazamiento de una construcción de principal interés resulta comprometida por razón de vecindad inmediata al monumento, lo que equivale a decir que, de cierta manera, pasará a formar parte del mismo una vez que haya sido puesto en valor. Las normas proteccionistas y los planes de revalorización tienen que extenderse, pues, a todo el ámbito propio del monumento».

Por lo tanto, cuando se piensa en la conservación de un bien patrimonial debe necesariamente incluirse su entorno inmediato.

> «La conservación de un monumento en su conjunto implica la de un entorno a su escala. Cuando el entorno tradicional subsiste, éste será conservado, y toda construcción nueva, toda destrucción y todo arreglo que pudieran alterar las relaciones de volumen y color deben prohibirse». (Carta de Venecia, Art. 6, 1964).



Figura 11. Vista aérea del transbordador iluminado. Fotografía: Fundación × La Boca, 2010.

El sector urbano que rodea al puente transbordador se define por una interesante impronta histórica. Se encuentran allí significativos hitos tales como Caminito, la vuelta de Rocha, el Museo Quinquela Martín, entre una serie de casas tradicionales y típicas del Barrio la Boca. Estos bienes se vuelven inseparables del bien y por lo tanto, sería recomendable que se prestara similar cuidado en la formulación de lineamientos de intervención, tanto para la estructura del bien, como así también en la consolidación del medio ambiente con el cual el puente tiene una relación simbiótica.

El tratamiento de una de las partes en cuestión, traerá consigo una serie de cambios que, correctamente direccionados, resultarán positivos para ambas. Así lo explicitan las Normas de Quito, (1967):

«La necesidad de conciliar las exigencias del progreso urbano con la salvaguardia de los valores ambientales es ya hoy día una norma inviolable en la formulación de los planes reguladores tanto a nivel local como nacional. En ese sentido todo plan de ordenación deberá realizarse en forma que permita integrar al conjunto urbanístico los centros o complejos históricos de interés ambiental».

«La defensa y valoración del patrimonio monumental y artístico no contraviene, teórica ni prácticamente, una política de regulación urbanística científicamente desarrollada. Lejos de ello, debe constituir el complemento de la misma».

«La idea de espacio es inseparable del concepto de monumento, por lo que la tutela del Estado puede y debe extenderse al contexto urbano, al ámbito natural que lo enmarca y a los bienes culturales que encierra. Pero puede existir una zona, recinto

o sitio de carácter monumental, sin que ninguno de los elementos que lo constituyen aisladamente considerados merezca esa designación.» (figs. 9 y 10).

«A los efectos de la legislación proteccionista el espacio urbano que ocupan los núcleos o conjuntos monumentales y de interés ambiental debe delimitarse como sigue:
a) zona de protección rigurosa, que corresponderá a la de mayor densidad monumental o de ambiente;
b) zona de protección o respeto, con un mayor grado de tolerancia;
c) zona de protección del paisaje urbano, a fin de procurar una integración de la misma con la naturaleza circundante.»

Tomando como base el postulado trascripto sobre estas líneas, podrían establecerse los límites de cada una de estas áreas, a fin de obtener un adecuado control sobre el crecimiento y/o modificación del entorno en el cual se inserta el bien.

Esta propuesta debería ser consensuada con las autoridades locales, para lo que se tendrían en cuenta las legislaciones vigentes a fin de no generar contradicciones. Se pretende asegurar la integridad del bien y su entorno para lo que se requiere la participación del Gobierno Nacional, el Gobierno de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y del municipio de Avellaneda, así como con el organismo internacional ICOMOS.

Cabe aclarar que para una futura postulación e inclusión del puente transbordador en la lista de Patrimonio Mundial de UNESCO es imprescindible contar con este conjunto de medidas preventivas, más aún, en este caso en particular en el cual intervienen diferentes jurisdicciones. Será entonces necesario plantear una alternativa de intervención máxima respecto al área propuesta en cada uno de los niveles de protección, para luego ajustarla a las posibilidades que presenta la realidad urbana y la legislación vigente.

Sustentabilidad

Los pasajeros y vehículos pagarían un boleto generando un fondo que solventaría el costo operativo tornándolo en sustentable (que puede mantenerse por si mismo).

La Fundación Proa lleva adelante «Luces en el Puente» un espectáculo lumínico de fuegos artificiales para homenajearlo como ícono del barrio (fig. 11).

Se mencionarán algunos aspectos a tener en cuenta cuando se piensa en la inserción del bien dentro de una política urbana – turística. Estos podrían ser:

1. Convivencia de actividades turísticas con actividades locales tradicionales:
   El desarrollo de las actividades turísticas del sector no debiera dejar de lado el hecho de que el turismo no es únicamente un suceso económico potenciador, sino que además es una práctica social que se inserta en un espacio previo, existente, con sus tradiciones, identidades, y costumbres cotidianas que frecuentemente pueden verse alteradas.
   La actividad turística constituye un modo de consumo, que en el transcurso de un determinado tiempo, en forma conjunta con la revalorización del área, trae aparejado la revalorización del suelo y del mercado inmobiliario.
   Por ende, en zonas precarias y marginadas, son aspectos que deben tenerse en cuenta.
   Es decir, el exceso de turismo, y el aumento considerado del valor de la tierra en algunos casos, conlleva la emigración de sus tradicionales habitantes.
   Cabe preguntarse que papel jugara la población local en este proceso de renovación urbana.
   En muchos casos estos procesos de cambios espontáneos generados a partir de la incorporación de políticas de consumo turístico traen aparejado el crecimiento de actividades terciaras, de servicios, la recalificación de áreas degradadas y el consecuente desplazamiento de los sectores de menores ingresos y/o los antiguos residentes del lugar.
   Como exponen con fundamentada razón las normas de Quito:

   «La puesta en valor de un monumento ejerce una beneficiosa acción refleja sobre el perímetro urbano en que este se halla emplazado y aun desborda esa área inmediata extendiendo sus efectos a zonas más distantes. Ese incremento del valor real de un bien por acción refleja constituye una forma de plusvalía que ha de tomarse en cuenta.
   Es evidente que en la medida que un monumento atrae la atención del visitante aumentará la demanda de comerciantes interesados

en instalar establecimientos apropiados a su sombra protectora. Esa es otra consecuencia previsible de la puesta en valor e implica la previa adopción de medidas reguladoras que al propio tiempo que faciliten y estimulen la iniciativa privada, impidan la desnaturalización del lugar y la pérdida de las primordiales finalidades que se persiguen» (art. V-6,7).

2. Autenticidad del Bien en tanto se constituye producto de consumo:
   Otro de los factores a tener en cuenta es que las actividades de consumo propiciadas por el turismo no conduzcan a reinventar el sitio al punto tal que pierda su autenticidad.

3. Políticas sectoriales enmarcadas en una política global:
   En este sentido sería adecuado que toda política de renovación de un área sea planificada en relación a la totalidad de la ciudad. Esto permite evaluar el impacto de la renovación del área, en cuanto a sus accesos, infraestructura, movilidad, capacidades, etc. así como también evaluar que aspectos del entorno pueden favorecer o potenciar el desarrollo del área en particular.
   Por ejemplo, un recorrido turístico que involucre los distintos barrios del sur como San Telmo y barracas, o un circuito costero que involucre puerto madero, etc.

«Desde el punto de vista exclusivamente turístico, los monumentos son parte del equipamiento de que se dispone para operar esa industria en una región dada, pero la medida en que dicho monumento puede servir al uso a que se destina dependerá no sólo de su valor intrínseco, es decir de su significación o interés arqueológico, histórico o artístico, sino de las circunstancias objetivas que concurran en él y faciliten su adecuada utilización. Puede que las obras de restauración no sean siempre suficientes por sí solas para que un monumento pueda ser explotado entrando a formar parte del equipo turístico de una región. Puede hacerse igualmente necesaria la realización de obras de infraestructura, tales como un camino que facilite el acceso al monumento o un albergue que aloje a los visitantes al término de una jornada de viaje. Todo ello manteniendo el carácter ambiental de la región».

La incorporación del turismo como herramienta que favorece la puesta en valor de bienes patrimoniales, la renovación y mejora de áreas degradadas, debe ser cuidadosamente estudiada y analizada de modo que permita encontrar equilibrios deseables, ya que así como constituye un elemento favorable, en otros aspectos puede constituir una amenaza.

Agradecimientos

Centro Argentino de Ingenieros, República Argentina.

Bibliografía

ICOMOS (1964): «Carta de Venecia. Carta Internacional sobre la Conservación y la Restauración de Monumentos y Sitios». *II Congreso Internacional de Arquitectos y Técnicos de Monumentos Históricos*. Venecia.

— (1967): «Normas de Quito». Informe final de la reunión sobre Conservación y Utilización de Monumentos y Lugares de Interés Histórico y Artístico.

Análisis y conservación del *copilli* de la Virgen de Guadalupe procedente de Tayata, Oaxaca, México

Katia Perdigón Castañeda
Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, INAH, México
kperdigon.cncpc@inah.gob.mx

Víctor Santos Vásquez
Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural, INAH, México

José Luis Ruvalcaba Sil
Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México

Resumen

En el 2007 se recibe en la Coordinación Nacional de Conservación del Patrimonio Cultural una escultura de la Virgen de Guadalupe del siglo XVIII cuyo estofado y aplicaciones de hoja oro fueron ocultados con repintes para evitar su robo y quema por los revolucionarios en el siglo pasado. Como accesorio llevaba una corona singular de plata, la cual mostraba el diseño de un *copilli* o penacho de plumas (de reminiscencia prehispánica); el cual es una exquisita labor de platería poco usual en este tipo de esculturas.

El presente trabajo muestra el estudio estilístico de la corona, el análisis no destructivo en la identificación de materiales constitutivos por fluorescencia de rayos X y de la corrosión presente, así como los resultados del uso de de geles como método de limpieza alternativa para la conservación de objetos metálicos.

Palabras clave

Copilli, corona, plata.

Abstract

In 2008 gets in the National Coordination of Conservation of the Patrimonial Culture a sculpture of the Guadalupe Virgin of the 18th century whose stew and applications of gold leaf were hidden with repaints to prevent their theft and burning by the revolutionaries in the last century. As accessory, the sculpture has a unique silver crown, which showed the design of a *copilli* or tuft of feathers (reminiscent of pre-Hispanic period); which presents an exquisite work of silverware an unusual for this kind of sculptures.

This work shows the stylistic study of the Crown, the non-destructive analysis by X-ray fluorescence for the identification of constituent materials and its corrosion, as well as the results of the use of gels as a method of alternative cleaning for the conservation of metallic objects.

Keywords

Copilli, crown, silver.

Introducción

La Virgen de Guadalupe es una advocación mariana de la religión católica, cuya imagen se venera en la Basílica de Guadalupe, en el norte de la Ciudad de México. De acuerdo con el mito se apareció cuatro veces a Juan Diego Cuauhtlatoatzin en el cerro del Tepeyac, siendo en la cuarta aparición que la Virgen ordenó a Juan Diego que se presentara ante el primer obispo de México, Juan de Zumárraga. Juan Diego llevó en su ayate unas rosas (flores que no son nativas de México) que cortó en el Tepeyac, según la orden de la Virgen. Juan Diego desplegó su ayate ante el obispo Juan de Zumárraga, dejando al descubierto la imagen de Santa María, morena y con rasgos indígenas.

Tras esta aparición y su aceptación como icono religioso, el culto[1] guadalupano se disperso entre españoles, criollos, mestizos e indígenas, así como por las diversas castas que habitaban este territorio. Dicha imagen se diseminó en toda la Nueva España, se encontraba desde las más fastuosas catedrales hasta las más sencillas ermitas de los pueblos; ya sea como «copia fiel» en pintura de caballete, escultura, documentos gráficos, como parte de un indumento, entre otros.

Cabe señalar que a toda esta imaginería que surgió de la Guadalupana se le realizaron también accesorios, entre los que destacaban la joyería, siendo el más importante la corona. Emblema de de la superación, símbolo por excelencia de la gloria, de la realeza, del poder, de la victoria y la distinción.

Datos generales de la obra

- Titulo: Corona (*copilli*) de escultura de la Virgen de Guadalupe.
- Procedencia: Santa Catarina Tayata, ubicado en el municipio de Tlaxiaco, en la Sierra Mixteca de Oaxaca. México.
- Época: siglo XVIII.
- Autor: anónimo.
- Dimensiones: alto: 7,5 cm; diámetro: 10,5 cm; grosor: 65 mm.
- Materiales constitutivos: latón, plata y cobre con impurezas de oro y plomo.

Descripción formal

La pieza a la que se hace referencia, resulta atípica en la heráldica europea y a la realeza en sus diferentes estatus, pues no es el representativo cerco con diseño radial, globular o de diadema. La forma corresponde a un *copilli* o penacho, se trata de una especie de corona de plumas de ave. De formato de base circular que se asienta en la cabeza de la escultura, por filete lleva una cintilla fitoforme (posiblemente laureles de 1 cm de ancho) sobre la que se colocaron una sobreposición de 2 hileras de plumas[2], plumas largas (de 1 cm de ancho × 5,5 de alto) y plumas de menor tamaño (1 cm de ancho × 2 cm de alto) (fig. 1).

Dichas plumas están alternadas, entre diseños donde se observan elementos lizos con terminación

[1] El culto a la Virgen de Guadalupe podría ser un sincretismo con la diosa mexica Tonantzin (que significa «nuestra madre»), la diosa de la muerte; la cual se sabe que los mexicas veneraban en ese mismo cerro del Tepeyac.

[2] De pluma, estructura queratinosa; tubo guarnecido de barbillas o plumón que cubre el cuerpo de las aves.



Figura 1. Vista general de la pieza antes del tratamiento.

en el siglo XVIII, y que fue consumada en el siglo XIX (fig. 2).

Pero el hecho que en este caso en particular se trate de un *copilli* y no una corona occidental, conlleva a algo más; al recuerdo de un accesorio importante en los nativos americanos, empleado por los altos dignatarios varones (Solis, 2000); objeto que era frecuente observarlo en las representaciones de las deidades. Como diseño, se acerca más al penacho que porta Tláloc, dios de la lluvia (según el Códice Ixtlilxochitl); tiene parecido con los penachos estilizados que llevan los Atlantes de Tula (monolitos pétreos pertenecientes a la cultura tolteca).

Sin embargo, es posible que la forma se acerque a la mirada de los naturales vista desde los europeos.

en punta, y componentes con texturas. Las «plumas» más pequeñas que presentan labor muestran muescas laterales acompañadas de múltiples oquedades pequeñas;

en tanto que las «plumas» de mayor tamaño tienen delineadas las barbas, y en la zona media resalta el raquis. De acuerdo al tamaño y disposición es posible se quisiera imitar a dos clases de plumas, las remeras o rémiges: que son la que están ubicadas en el ala (que son las más largas) y las timoneras o rectrices: que son las que forman la cola, que se insertan en las últimas vértebras caudales[3].

Lectura de la obra

Como se ha mencionado anteriormente, esta corona pertenece a una escultura de madera estofada y policromada que representa a la Virgen de Guadalupe. Si bien es un emblema de realeza por sí misma, su connotación trasciende en tanto que al estar asociada a la Virgen, «se remonta a la veneración de María como reina del universo. Una antigua tradición la propone coronada por la Santísima Trinidad después de su traslado al cielo en cuerpo y alma» (Zerón, 1995: 75) pero en Guadalupe, también se hace referencia a su coronación solemne propuesta



Figura 2. Acercamiento del *copilli* sobre la cabeza de la Virgen de Guadalupe, antes del proceso de conservación.

---

[3] Aunque es posible que las plumas pequeñas imiten a las remeras terciarias.



Figura 3. Vista del área de sujeción entre la escultura y la diadema.

> «El sorprendente descubrimiento de América causó variadas conjeturas acerca del aspecto y naturaleza de sus habitantes, cuya apariencia física resultó diferente de la europea y de la africana. El físico de los indios se tomo en cuenta, tanto para dar a conocer en España su singularidad, como para definir su naturaleza moral». (Vargaslugo *et al.*, 2005: 18).

Este penacho de manera casi tubular, se observó en la obra plástica de la época del virreinato, era evidente en las pinturas que representaban las danzas que los autóctonos efectuaban en los recintos religiosos (danzas que actualmente se realizan tanto para honrar a Guadalupe como a otros santos, vírgenes y cristos[4]).

En las piezas denominadas Biombos de la conquista, hay personajes con estas «coronas», particularmente en uno se observa un Moctezuma aprendido por los españoles

> «coronado con un penacho o copilli de plumas cortas: muy a la manera de Bry quien en ocasiones, hace uso de este tocado más discreto en sus representaciones de la serie América tomando en cuenta que los tocados de plumas son el atributo de la personificación de este continente». (Vargaslugo *et al.*, 2005: 126).

A este tipo de obras se suman los emblemas de la Nueva España que muestran a una india coronada de plumas (Cuadriello, 1994).

Específicamente este *copilli* objeto de nuestro estudio, colocado en la Virgen de Guadalupe es un referente simbólico, que junto con la tez morena y las rosas (vinculadas al prodigio de aparición), se relacionan con el color de la piel de los nativos y las tradiciones mesoamericanas representativas de lo sagrado.

De esta manera:

> «La mariofanía mexicana se nos presenta como una epifanía patriótica, en la que confluyen una de las corrientes quizá más permanentes del cristianismo, el culto de María Inmaculada, y una de las creencias fundamentales de la antigua religión mexicana, el principio dual» (Lafaye, 1977: 405).

En suma lo que posiblemente tenemos es un claro ejemplo de guadalupanismo en el arte barroco, con esta pieza singular en su género, cuyo diseño se debe posiblemente a una reafirmación con la identidad de un pasado indígena, que le añade mayor significado a la escultura de la Virgen de Guadalupe; la cual de por sí es un símbolo religioso, con connotación político-ideológica, que se define como emblema de la nación.

Técnica de manufactura

El *copilli* está hecho en una pieza, se trata de una placa metálica rectangular, recortada en un extremo a manera de línea quebrada, los diseños imitando plumas están elaborados por medio de repujado.

Operación de labrar en la plancha de metal por su cara posterior mediante herramientas apropiadas, produciendo dibujos en relieve sobre la cara superior. También se empleó la técnica de cincelado, en el que el metal es presionado por la acción del cincel que hundiéndose va formando cavidades.

Para cerrar la corona, unirla y facilitarle una base circular, los extremos de la placa se soldaron. Como elemento de sujeción a la escultura, en la zona interna se le colocó una tira a manera de diadema (que sujeta al cuerpo de la corona por medio de remaches) con una perforación al centro; lo que permite la entrada de un tornillo ubicado en la cabeza de la escultura (fig. 3).

[4] Tal es el caso de la danza de Matlachines en la que se emplea una monterilla o penacho similar a la pieza de esta investigación. Personajes que suelen danzar en honor a la Virgen de Guadalupe.

Estado de conservación

En general la pieza mostraba buen estado de conservación, mantenía la forma original, sin problemas por deformación o una corrosión severa.

Solo manifestaba un obscurecimiento que impedía ver el tono original del metal, presentaba una especie de coloración tornasolada brillosa que podía tomarse como un barniz coloreado a manera de corladura que suele colocarse sobre las esculturas de madera con aplicación de hojas de plata y oro. A lo que se suma una consistencia pegajosa al tacto.

Análisis de los materiales

Examen microscópico

Examen preliminar con microscopio estereoscopico, marca NIKON modelo: SMZ800 con un aumento de 4×, con el cual se observo de manera puntual en la superficie los lugares donde se presentaba la parte tornasolada (figs. 4 y 5).



Figura 4. Acercamiento de áreas tornasoladas.



Figura 5. Acercamiento de áreas tornasoladas.

Análisis por fluorescencia de rayos X

El estudio de la composición elemental de la corona se realizó con el equipo de fluorescencia de rayos X SANDRA (Ruvalcaba *et al.,* 2010). Esta técnica es particularmente útil para el análisis no destructivo de piezas metálicas (Van Grieken y Janssens 2005; Karydas *et al.,* 2004). El equipo SANDRA consta de un tubo de Molibdeno y un detector Si-PIN. El haz de rayos X mide 1,5 mm de diámetro. La pieza se estudio *in situ* en diversas regiones. Para el análisis se irradiaron bajo las mismas condiciones una referencia certificada de latón (NIST SRM 1107) y referencias de Au-Ag-Cu (75%-12%-13%) de Degussa y una pieza de Ag-Cu (ley 0,925).

En un primer análisis de la pieza se observaron señales intensas de Ag y Cu con bajas intensidades de Au y Pb, por lo cual la información se interpretó en primera instancia como una pieza homogénea de una aleación de plata y cobre. Tras una primera limpieza de la corona, como parte del proceso de restauración, un segundo análisis permitió observar con mayor claridad rayos X de otros elementos como Pb y Ni, pero sobre todo de Zn. El gráfico 1 muestra los espectros típicos de regiones de la corona y la soldadura, donde se identifican los picos de rayos X de estos elementos y se observan las superposiciones de las señales de Zn con Cu y Au.

Las señales de Au son de una intensidad muy baja, similar a las de Pb y de Ni, por lo que se pueden con-

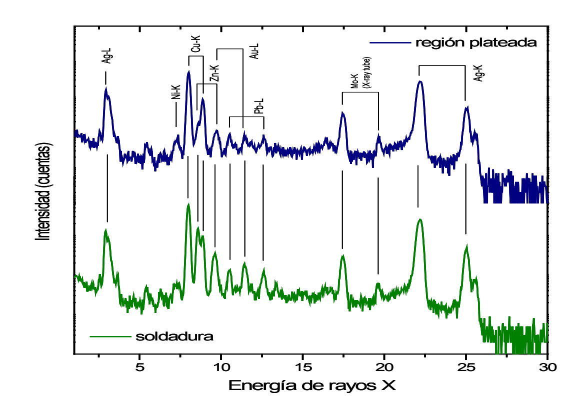


Gráfico 1. Espectros típicos de XRF de la corona y su soldadura.

siderar como impurezas de la aleación de plata y cobre. En cambio, la presencia de Cu y Zn solo se puede interpretar como el uso de un latón, por lo que consideramos que la pieza es un latón plateado. Las señales de Zn son particularmente difíciles de medir debido a la superposición con las de Cu y Au. No obstante, con base en los materiales de referencia, es factible determinar con precisión las razones de intensidad de Cu-Ka/Cu-Kb y Au-La/Au-Lb a partir de las cuales es posible medir las intensidades Zn-Ka y Zn-Kb.

A diferencia de las técnicas de iones, con fluorescencia de rayos X no es posible medir los espesores de la capa de plateado, ni el perfil de concentraciones. Pero dado que la intensidad de los rayos X Zn es baja y la profundidad analizada es de una treintena de micrómetros en este tipo de matrices metálicas se infiere que los rayos X de Molibdeno del tubo del equipo producen la excitación de los elementos que componen el latón y las señales de Zn son atenuadas de manera importante por el recubrimiento de plata, por lo que se puede estimar que el espesor no es muy fino y puede ser superior a una decena de micrómetros (Ruvalcaba Sil, 2009). La composición media de la superficie de plateado y soporte de latón para las diversas regiones analizadas se muestra en la tabla 1. Se observa que la composición de Au, Pb y Ni es, en efecto menor al 2 % por lo que no se trata de elementos intencionalmente empleados en la aleación de Ag-Cu y que su composición en Ag oscila entre 80 y 90 %, pero no es posible medirla con mayor precisión debido a la superoposición de las señales de Cu del latón y del plateado. La cantidad de Zn es baja pero esto es normal dada la absorción de los rayos X de Zn y el espesor relativamente considerable del plateado. Está claro que de no existir el plateado la intensidad de rayos X de Zn y su concentración serian significativamente mayores. No es posible medir la proporción de Cu y Zn del latón de base debido a la atenuación de los rayos X de estos elementos.

En el caso de la región de soldadura de la pieza, se observa que las concentraciones de Zn aumentan notablemente (y la concentración de Ag disminuye) por lo que se trata de una soldadura de latón con una proporción Cu:Zn de 2:1 aproximadamente.

En las zonas tornasol no se observan indicios de un barniz, lo cual sería evidente por un aumento en la absorción de los rayos X detectados.

Las composiciones de los materiales que componen la corona no son específicas de una temporali-

Tabla 1
Concentraciones elementales medias de la corona obtenidas por XRF

Región analizada	Ni %	Cu %	Zn %	Ag %	Au %	Pb %
Región plateada	0,11	16,0	1,89	81,6	0,14	0,21
Zona tornasol	0,07	14,9	2,56	82,1	0,16	0,21
Parte cobriza con decoración pluma	0,11	17,4	1,74	80,5	0,12	0,20
Base zona dorado	0,08	16,3	1,71	81,6	0,13	0,17
Base zona plateada	0,06	13,4	1,61	84,6	0,13	0,19
Soldadura interna	0,09	14,3	2,56	82,3	0,56	0,21
Parte externa soldadura	0,06	18,1	8,01	72,8	0,53	0,44





Figura 6. *Copilli* al final del tratamiento.

dad o procedencia particular. Las impurezas detectadas indican que la corona es una pieza antigua pero no es posible ser más preciso al respecto.

Tratamientos efectuados

Gracias a los análisis realizados, se pudo observar que ese supuesto tornasolado no era un acabado o barniz, sino que se trataba de una superposición de los materiales de corrosión básicos de los metales que al contacto con grasa daba esa apariencia de brillantez parecida al barniz.

Dado que no presentaba problemas de corrosión severa asociado a cloruros, se determinó efectuar una limpieza con gel ya que es un modo particularmente racional de utilizar los disolventes orgánicos al emplearlos no como líquidos puros, sino en su forma densificada (Cremonesi, 2004), los utilizados en este trabajo fueron dos: el primero de ácido deoxicólico; y el segundo de alcohol bencílico y acetona. El primero de ellos consiste en una mezcla de las siguientes sustancias:

– 15 g	ácido deoxicólico
– 37,5 ml	TEA
– 15 g	HPM
– 0,75 g	Triton X-100
– 750 ml	H2O

El ácido deoxicólico es un surfactante el cual actúa como detergente aniónico o catiónico o como ambos en función del pH del medio). Los surfactantes presentan una estructura anfifílica que se manifiesta en la afinidad de cada parte de la molécula hacia una fase de distinta polaridad. Por ello, presentan propiedades

tales como la formación de emulsiones, mojabilidad, dispersión, detergencia y/o solubilización.

Con respecto al segundo la composición es la siguiente:

– 500 ml acetona
– 100 ml alcohol bencilico
– 400 ml de agua destilada
– 40 ml de TEA
– 12 g de carbopol 940

Ambos materiales capturan de manera específica a las grasas, que se remueven con los óxidos básicos de plata. Además, las soluciones gelificadas nos garantizan mayor selectividad de acción desde el punto de vista operativo, es por eso que después de tener los resultados del análisis realizado por fluorescencia de rayos X se procedió a utilizarlos. Otro punto a mencionar es que se mantiene la estética de una ligera pátina, color que otorgaba una agradable apariencia de antigüedad típica de la plata, que además daba realce al diseño de las plumas.

La eliminación del gel se efectuó con agua, y para facilitar la evaporación del agua se empleo alcohol. Finalmente, se empleó gasolina para descartar la grasa procedente de la manipulación. A continuación se colocó una capa de protección de barniz con incralac (Paraloid® al 5 % de thinner con benzotriazol –figs. 6 y 7–).

Finalmente se colocó una cinta de algodón en la zona del filete interno, para que funcionara como frontera entre la escultura y el metal. Se colocó nuevamente en la cabeza de la escultura. Una vez tratada la escultura con su corona, se llevó nuevamente a la comunidad donde pertenecía (fig. 8).

Consideraciones finales

Para llevar a cabo una óptima conservación de los objetos metálicos, es necesario entenderlo desde varios puntos de vista: manufactura, historia, iconografía, análisis de materiales, entre otros. Elementos que conllevan a una correcta lectura desde el punto de vista museográfico, afectivo, relacional (sujeto/objeto), religioso, cívico, sexual, moda o lucro.

En este caso el *copilli*, se trata de un objeto simbólico de tipo instrumental de menor jerarquía que apoya a uno de tipo dominante (escultura de la Virgen de Guadalupe) el cual resulta complementario,



Figura 7. Vista interior del *copilli* donde se observa la zona de sujeción, después del tratamiento.



Figura 8. *Copilli* restaurado sobre la escultura de la Virgen de Guadalupe.

reafirma el concepto de reconocimiento como Reina del Cielo a la vez que Gran Señora de la sociedad indígena; aglutina el carácter de identidad de la Nación mexicana en relación con la fe.

Es importante comentar que para este caso la realización del análisis de los materiales fue básica para determinar el tipo de procedimiento a seguir para la conservación. Ya que se descartó la presencia de un barniz coloreado, la presencia de elementos nocivos para el metal dio la pauta para llevar a cabo un procedimiento sencillo, fácil de controlar, que además permitiera dejar una patina moderada, de apariencia agradable.

Entre las muchas operaciones de restauración la limpieza de una obra parece ser la más susceptible a provocar fuertes emociones y reacciones. Sobre todo al momento de decidir el tipo de solvente o solventes a utilizar, y la manera de emplearlos sobre la obra, previo si no se realizado un estudio antes de utilizarlos.

De esta manera como se mencionó, una forma correcta de utilizar los disolventes es mediante su forma densificada, lo que comúnmente llamamos gel.

Bibliografía

Cremonesi, Paolo (2004): «L'Uso dei Solventi Organici nella Pulitura di Opere policrome». *I Talenti: Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro*. Padua: Il Prato.

Cuadriello, Jaime (1994): «Los jeroglíficos de la Nueva España». *Juegos de ingenio y agudeza. La pintura emblemática de la Nueva España.* Edición de R. Tovar, G. Estrada, R. Hernández y C. López. México: Banamex.

Karydas A. G.; Kotzamani D.; Bernard R., Barrandon J. N., y Zarkadas, C. (2004): «A compositional study of a museum jewellery collection (7th–1st BC) by means of a portable XRF spectrometer». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,* B, n.º 226, pp. 15-28.

Lafaye, Jacques (1977): *Quetzalcoatl y Guadalupe: La formación de la Conciencia Nacional en México*. México: Fondo de Cultura Económica.

Lanel, Luc (1958): *La orfebrería.* Barcelona: Vergara.

Monroy, D., y Reta Hernández, M. (2010): *Madre de la Patria. La imagen Guadalupana en la Historia Mexicana.* Catálogo de la exposición (Museo de la Basílica de Guadalupe, 9 de septiembre de 2010 - 13 de febrero de 2011). México: Mubagua.

Pack, Greta (1952): *Joyería y esmalte*. Barcelona: Gustavo Gili.

Ruvalcaba Sil, José Luis (2009): «Estudio No Destructivo de Metales: Técnicas basadas en Rayos X Característicos (XRF, EDX y PIXE)». *3er Congreso Latinoamericano de Conservación de Metales (México D.F., 1 - 4 de septiembre de 2009)*. México D.F.: Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, Instituto Nacional de Antropología e Historia (en prensa).

Ruvalcaba, J. L.; Ramírez D.; Aguilar V., y Picazo F. (2010): «SANDRA: A Portable XRF System for the study of Mexican cultural heritage». *X-ray Spectrometry*, vol. 39, pp. 338-345.

Solís, Felipe (2000): «Ornamentos y joyería de la época prehispánica». *Revista México en el Tiempo*, n.º 34.

Turner, Víctor (1980): *La selva de los símbolos*. Madrid: Siglo xxi.

Van Grieken, R., y Janssens K. (eds.) (2005): C*ultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and microanalysis*. London: A. A. Balkema Publishers.

Vargaslugo, E., y Jiménez, P. A. (2005): *Imágenes de los naturales en el arte de la Nueva España*, Banamex, México.

Zerón Medina, Fausto (2005): *Felicidad de México*. México: Clío.

Redescubriendo a los plateros chimúes e incas

Luis Enrique Castillo Narrea
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía-INAH, México.
lejacn@gmail.com

Resumen

El conocimiento y estudio de las técnicas orfebres nos ayudan a entender el proceso de deterioro y el tratamiento que se debe efectuar a los objetos metálicos. Los estudios de microscopía electrónica de barrido y las placas radiográficas realizados en los vasos de metal chimú e inca de la colección del MNAAHP, nos demuestran las similitudes y diferencias en la técnica de elaboración y los diseños iconográficos.

Nuestra investigación logra determinar que los plateros (chimú e inca) emplearon la aleación de plata con cobre a la cual le han realizado un plateado superficial en cada vaso. La técnica de manufactura de cada vaso –es conocido como recopado o embutición profunda– no tiene soldadura y es de una sola pieza. La variación se presenta en la terminación de las paredes superiores, en el caso de los incas aplicaron un cilindro que sueldan a la base para darle la altura necesaria. Los chimúes, en cambio, realizan los vasos de una sola pieza sin aplicar un complemento superior.

Con los conocimientos adquiridos de la tecnología aplicada y la historia de cada vaso se realiza un tratamiento acorde con las necesidades de cada pieza.

Palabras clave

Chimú, inca, plateros, vasos.

Abstract

The knowledge and study of the goldsmith's technologies help us to understand the process of deterioration and treatment should be carried on metal objects. Studies Scanning Electron Microscopy and X-

rays performed in the brazen vessels and inca Chimu collection of MNAAHP demonstrate the similarities and differences in the technology of production and the iconographic designs.

Our investigation strives to determine if the silversmiths (chimú and inca) used an alloy of silver and copper, that was then plated with silver in every cup. The manufacturing technique of each cup, known as recopado or deep drawing, is not welded, and it's made from a single piece. The variation occurs in the termination of the upper walls, in the case of the incas, the welded a cylinder to the base to provide the necessary height. Conversely, the chimú vessels were made from a single piece without applying a superior supplement.
With the knowledge gained from the technology used and the history of each vessel, we devise a treatment suitable to each piece.

Keywords

Chimú, inca, silversmiths, vessel.

Introducción

> «Hase advertir aquí, que estos artífices y maestros que con estudio aprendían y ejercitaban estos oficios, no eran oficiales públicos y gente comunes que trabajaban para cualquiera del pueblo que se lo pagase»
> «sólo se ocupaban en servicio del inca y de los grandes señores y caciques, para quien solamente hacían sus obras»
> «canteros o plateros, que los aprendían y profesaban personas que por toda la vida se dedicaban a ellos y los usaban» (Cobo, 1964 (1653): 268).

Los artesanos del metal se dedicaban exclusivamente a sus labores, tenían un estatus especial y privilegiado, como el vivir en lugares adyacentes a los de la nobleza a la cual servían. La nobleza supervisaba y dirigía a los plateros, quienes por ser los conocedores de la transformación del metal, elaboraban y creaban a partir de lingotes o tortas metálicas objetos suntuosos y de culto.

Sonido, brillo, color y movimiento son cualidades principales de los metales que los artesanos doblegaron para crear y dar énfasis a los íconos de poder. El choque de dos láminas, el contraste de color, el movimiento y el brillo de las superficies metálicas dan a los objetos vida. El efecto visual y sonoro causado por la orfebrería reafirma el mensaje religioso y de poder para el que las portas.

> «Viendo el Vichama el mundo sin ombres, i las guacas i Sol sin quien los adorase, rogo a su padre el Sol criase nuevos ombres, i él le envió tres guevos, uno de oro, otro de plata i otro de cobre. Del guevo de oro salieron los Curacas, los Caziques, i los nobles que llaman segundas personas i principales, del de la plata se engendraron las mugeres destos, i del guevo de cobre gente plebeya, que oy llaman Mitayos, i sus mujeres i familias» (Calancha, 1638, II, capítulo XIX).

Los metales están ligados con el origen de los hombres, como hemos visto en el mito de Vichama. Es el oro el que está relacionado con los reyes y nobles; la plata está relacionada con las mujeres y el cobre con el pueblo, de esta forma los incas jerarquizaron a la sociedad y a los metales.

Cada metal es influenciado por un astro determinado, de quien recibe su fuerza y actividad, con quien tiene más analogía y afinidad. «El oro recibe del sol todas las buenas cualidades que tiene; sobre la plata predomina la luna» (Cobo, 1964 (1653):136).

Las sociedades chimú e inca emplearon el oro, la plata, el cobre y sus respectivas aleaciones. En los pueblos de la costa norte se veneraba con mayor importancia a la luna, por que controlaba al mar y también salía en el día:

> «Adoravan los Indios de Pacasmayo, i los valles de los llanos por principal i superior Dios a la Luna, por que predomina sobre los elementos, cría las comidas, i causa alborotos al mar, rayos i truenos. En una guaca era su adoratorio, que llamavan Sian, que en lengua lunga, quiere decir casa de la Luna; teníanla por más poderosa que al Sol, porque él no aparecía de noche, i ella se dejava ver de noche y de día.» (Calancha, 1977 (1631): 1239).

El imperio del Tahuantinsuyo conquistó a la sociedad chimú, trasladando a los grandes orfebres desde la ciudad de Chan Chan hacia la capital inca: el Cuzco. La cultura chimú se desarrolló entre los años 900 al 1460 d. C. en la costa norte del Perú. Fundada por

el mítico Tacaynamo y construyendo su centro principal en Chan Chan (Trujillo). El imperio de los incas se desarrolló entre los años 1470 a 1532 d. C. fundado por Manco Cápac en la ciudad del Cusco, expandiéndose hasta Colombia por el norte y por el sur hasta el río Maule en Chile.

Los chimúes se desarrollaron desde el valle de Carabayllo (Lima) por el sur; hasta Tumbes (frontera de Perú-Ecuador) por el norte, dominando gran parte de la costa desértica y el mar. Reverenciaban al mar como una deidad con el nombre de «NI». La producción orfebre destacaba en la manufactura de piezas de plata, posiblemente debido a que el oro era escaso y recolectado en los lavaderos de los ríos de la gran vertiente amazónica: «Todas las tierras frías y cordilleras altas del Perú están empedradas de plata, porque apenas hay en ellas cerro que en poca o mucha cantidad no la tenga» (Cobo, 1964 (1653): 141).

La plata como materia prima de la elaboración de objetos ceremoniales y de culto reafirma el valor simbólico de la luna. Los orfebres elaboraron tocados, coronas, diademas, orejeras, narigueras, tembetás, pectorales, collares, brazaletes, pinzas, tupus, anillos, figurinas, caleros, ofrendas, cantaros, botellas, cuencos y vasos o *akillas*.

Los vasos o *akillas* son parte imprescindible en las ceremonias de libación de las sociedades andinas pre hispánicas. En estas piezas los orfebres plasman una rica iconografía supervisado por los jefes o sacerdotes relacionados con la función que fueron empleados.

Las akillas

El termino de *akilla* es una palabra quechua definido como vaso de metal. El Padre Gonzales Holguín lo definió en su vocabulario de lengua quechua (1608) como *akilla* (aquilla) *quri* como copa de oro y la *akilla* (aquilla) *ccolque* (*aquillaqyllqi*) como vaso de plata. El lingüista Ludovico Bertoni afirma que *akilla* significa «vaso de plata para beber».

Las *akillas* eran parte importante de los ritos y ceremonias incas. En algunas ceremonias el inca brindaba con el dios Sol:

> «… el Rey se ponía en pie, quedando los demás de cuclillas, y tomaba dos grandes vasos de oro, que llamaban aquilla, llenos del brebaje que ellos beben. Hacia esta ceremonia en nombre de su padre, el Sol, y con el vaso de la mano derecha le convidaba a beber, que era lo que el sol había de hacer, convidando el inca a todos sus parientes, porque esto del darse a beber unos a otros era la mayor y más ordinaria demostración que ellos tenían del beneplácito del superior para con el inferior y de la amistad de un amigo con el otro» (Garcilaso, 2005 (1609): 184).

Los ritos de libación eran muy importantes entre los ídolos, los ancestros y el inca:

> «Tenían también delante de los muerto unos vasos grandes como cangilones, llamados vilques, hechos de oro y de plata, ellos echaban la chicha con que brindaban a los muertos; mostrándoselo primero; y solían brindarse unos muertos a otros, y los muertos a los vivos, y al contrario; lo cual hacían en nombre de ellos sus ministros. En estando llenos estos vilques, los derramaban en una piedra redonda que tenían por ídolo en mitad de la plaza, alrededor de la cual estaba hecha una alberca pequeña, donde se resolvía la chicha por ciertos sumideros y caños ocultos que tenía.» (Cobo 1964 [1653]: 164).

Estas *akillas*, eran elementos fundamentales en la redistribución estatal inca; cumplían diversos roles. Estos vasos eran entregados a los curacas para sellar su adhesión con el imperio inca:

> «Los sacerdotes, habían ofrecido los vasos de los incas, salían a la puerta a recibir los vasos de los curacas, los cuales llegaban por su antigüedad, como habían sido reducidos al Imperio, y daban sus vasos y otras cosas de oro y plata que para presentar al Sol habían traído de sus tierras» (Garcilaso, 2005 (1609): 185).

Estos vasos de metal también formaban parte importante del ajuar funerario y del culto a las momias:

> «Tomaban asimismo todos sus bienes muebles, vajillas y servicio de oro y plata, y sin dar desto cosa a los herederos, parte ponían con el difunto y parte enterraban en los lugares donde solía recibir recreación cuando vivía» (Cobo, 1964 (1653): 163).

En la isla San Lorenzo (Lima) se excavaron varias tumbas en la Caleta de la Cruz por Uhle (1906), recuperando varios vasos retratos o vasos efigies de plata

en muy mal estado de conservación. El arqueólogo Hudwalker (2009) en el mismo cementerio recuperó un fardo funerario con una falsa cabeza pintada en color rojo bermellón. Al ser desenfardelado se registra una mujer adulta (no mayor de 50 años), en posición flexionada, vestida con plumas, chaquiras, instrumentos de textil y tres vasos de metal. Estos vasos se encuentran entre los brazos y adheridos al cuerpo: dos vasos retratos y un vaso de metal. Carcedo y Vetter afirman que la distribución de estos vasos efigies o narigones abarcan desde los valles de Ica y Chincha al sur hasta los valles del departamento de La Libertad al norte (2004: 152).



Figuras 1a y 1b. Vaso M-6457 con su placa radiográfica.

Las akillas del MNAAHP

La Colección de Metales del Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú (MNAAHP) cuenta con una muestra importante de vasos de metal de diferentes períodos y sociedades prehispánicas, de las cuales hemos seleccionado diez por corresponder al Período Intermedio Tardío (1000 al 1400 d. C.):

M-6457

Vaso de plata inca de paredes divergentes que se estrechan en la parte media del cuerpo, de base plana. Presenta en la parte central un repujado de dos líneas paralelas horizontales que enmarcan cuatro campos con rombos con un círculo central repujado. Presenta roturas en la parte media del cuerpo y grietas en el borde del vaso.

Dimensiones:
- Altura: 23,06 cm.
- Diámetro máx.: 19,03 cm.
- Peso: 353,01 gr.

Análisis efectuados:
Se realizaron microanálisis y microscopía óptica estableciéndose que esta *akilla* está elaborada con una aleación binaria de plata con cobre y que presenta problemas de corrosión debido a sales de cobre y sulfatos de plata.

La placa radiográfica tomada del M-6457 evidencia que fue elaborado en una sola pieza de metal martillada sin empleo de soldadura alguna (figs. 1a y 1b).

M-3402

Vaso retrato de ojos almendrados y de nariz pronunciada con dos bandas repujadas de diseño de aves localizados en la parte superior del vaso. Excavado en Rinconada Alta (Lima). Presenta ennegrecimiento en la superficie, grietas cerca del borde y abolladuras cerca de la boca.

Dimensiones:
- Altura: 25,8 cm.
- Diámetro máx.: 10,6 cm.
- Peso: 195,5 gr.

Análisis efectuados:
En la radiografía se observan varios niveles de absorción de radiación, corresponde a las diferenciaciones de los espesores de la lámina de metal en el vaso. Esta diferenciación es producto del trabajo de martillado y del repujado, demostrando que está elaborado en una sola pieza, sin empleo de ningún tipo de unión metalúrgica o soldadura (figs. 2a, 2b, 2c y 2d).

M-8845

Vaso retrato bicéfalo de base plana. Presenta en la parte media del cuerpo dos caras antropomorfas que observan en dirección opuesta portando tocados con bandas de círculos y rostro zoomorfo. La boca del vaso tiene forma acampanada (evertida) y muestra bisel. La conservación del vaso se encuentra estable con la superficie ennegrecida de factura muy desigual. Se observa rotura en la unión entre la base y






Figuras 2a, 2b, 2c y 2d. Distintas vistas del vaso M-3402 con su placa radiográfica.

la pared del vaso, en el mentón de una de las caras antropomorfas, debajo del rostro zoomorfo y entre los dos rostros. Al parecer estas roturas son fallas del trabajo de martillado en la elaboración del objeto.

Dimensiones:

– Altura: 16,02 cm.
– Diámetro máx.: 9,01cm.
– Peso: 85,3 gr.

Análisis efectuados:
Los microanálisis y la microscopía han detectado que está elaborado con una aleación de plata con cobre.

El estudio radiográfico confirma que la pieza no presenta ningún tipo de soldadura y muestra una mayor absorción de radiación en el vaso comparándolo con los anteriores (figs. 3a, 3b y 3c).

M-6646

Vaso retrato de boca acampanulada y de base plana. Se observa un rostro antropomorfo con nariz prominente; a manera de tocado se localiza una banda de dos líneas horizontales de círculos repujados enmarcados con líneas rectas. En la parte posterior del rostro se aprecia un diseño de triángulos repujados y cincelados con dos rectángulos repujados con líneas entrecruzadas cinceladas. La superficie del vaso







Figuras 3a, 3b y 3c. Distintas vistas del vaso M-8845 con su placa radiográfica.

muestra pliegues o arrugas que deducen el trabajo de martillado y algunas roturas en el cuerpo (nariz, ojo y otros).

Dimensiones:
- Altura: 11,05 cm.
- Diámetro máx.: 8,02cm.
- Peso: 50,05 gr.

Análisis efectuados:
Los microanálisis y de microscopia han detectado que está elaborado por una aleación de plata con cobre.

La placa radiográfica muestra con detalle los pliegues o arrugas que es parte de su manufactura, confirmando la técnica de recopado o embutición profunda (figs. 4a, 4b y 4c).

M-9371

Vaso retrato de ojos almendrados y nariz pronunciada, largo y estrecho con decoración geométrica repujada. Muestra unión metalúrgica horizontal sobre el rostro antropomorfo. Se observan roturas en el borde y cerca de la soldadura. Este vaso proviene de las tumbas de Ancón (Lima).

Dimensiones:
- Altura: 22,07 cm.
- Diámetro máx.: 7,5cm.
- Peso: 55,6 gr.

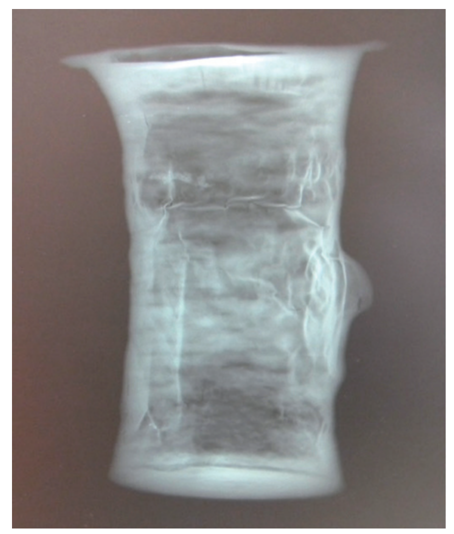
Análisis efectuados:
Los microanálisis y la microscopía han detectado que está elaborado por una aleación de plata con cobre con recubrimiento superficial de plata. En la parte superior del vaso presenta óxido cuproso (cuprita), carbonato de cobre, sulfuro y cloruro de plata y cobre.

El estudio radiográfico nos demuestra que está elaborado en dos partes unidas mediante soldadura. Al parecer ambas partes fueron elaborados a partir de una sola lámina, mediante el martillado, recocido, templado y ayudado con matrices de madera. A una de ellas le recortaron la base y la unieron a la otra logrando la altura deseada. Los análisis realizados con el microscopio electrónico de barrido (SEM) determinan que se trata de una aleación de plata con cobre con un recubrimiento superficial en alta ley de plata. La muestra fue extraída de la pared del vaso; se estudiaron tres puntos: interno, medio y externo:

Ubicación	**Plata**	**Cobre**
Interna	79,30 %	4,32 %
Media	83,65%	7,48%
Externa	90,32%	2,92%

El SEM identifica los productos de corrosión del vaso: el cloruro que varía entre 1,57% al 8,87% y el sulfuro en la parte externa con 11,88% (figs. 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f y 5g).







Figuras 4a, 4b y 4c. Distintas vistas del vaso M-6646 con su placa radiográfica.

M-6898

Vaso retrato de ojos almendrados y nariz prominente. Sobre el rostro antropomorfo se aprecia tres líneas de círculos horizontales y sobre esta una línea de diseños escalonados. Este objeto se encuentra en muy mal estado de conservación, con 40% de faltantes, paredes delgadas y frágiles, roturas en la nariz, cuello y tocado.

La superficie del vaso está ennegrecida; en el borde y base muestra manchas blanquecinas, que puede ser la manifestación de plomo en la aleación empleada.

Dimensiones:
- Altura: 27,53 cm.
- Diámetro máx.: 8,8cm.
- Peso: 117,4 gr.

Análisis efectuados:
Los exámenes de microanálisis y ópticos practicados en el M-6898 son de carácter cualitativo, distinguiendo la plata y el cobre como metales aleados y el plomo, hierro como trazas en la aleación.

Estos análisis han señalado la malaquita (carbonato de cobre), cuprita (óxido de cobre), óxido ferroso y sulfuros de plata y cobre como factores de corrosión, que afectan directamente al bien patrimonial.

Las calidades de absorción de la emisión de rayos X conciernen a las variaciones de los calibres del vaso. En la placa radiográfica se distingue mayor absorción en el rostro antropomorfo, borde y base del vaso, que corresponde con el engrosamiento de las paredes, por lo tanto el calibre será mayor en el rostro que en la base (figs. 6a, 6b y 6c).

M-6895

Vaso retrato de ojos almendrados, orejas en relieve y de nariz prominente alargado y de base plana. Sobre el rostro antropomorfo se ubica a manera de corona,

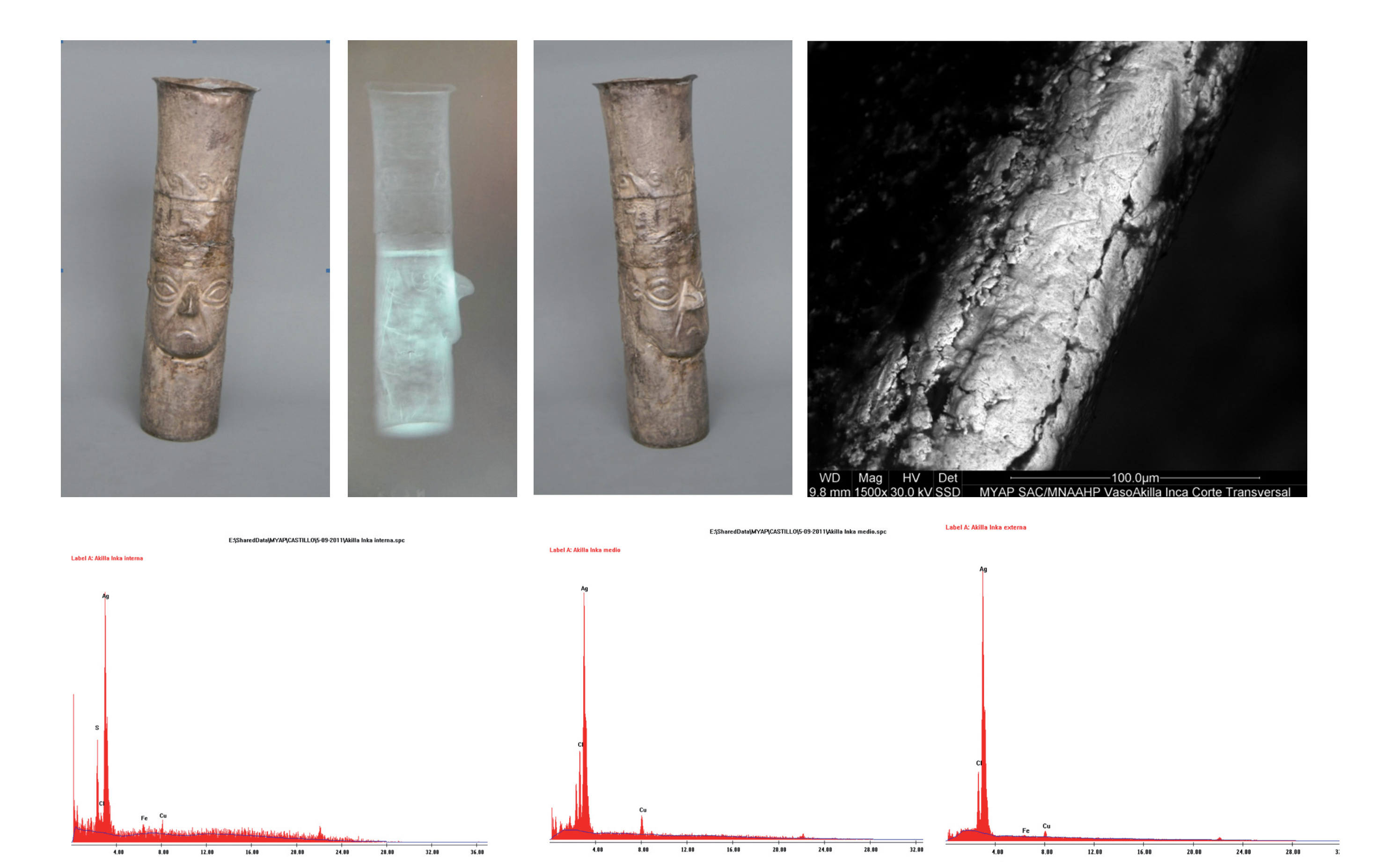
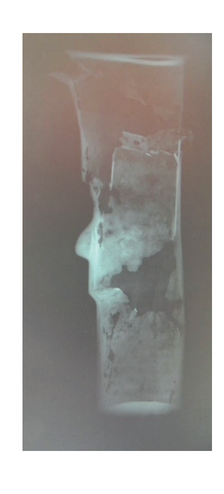


Figura 5a, 5b y 5c. Distintas vistas del vaso M-9371 con su placa radiográfica. 5d, 5e, 5f y 5g. Imágenes SEM.




Figuras 6a, 6b y 6c. Distintas vistas del vaso M-6898 con su placa radiográfica.





Figuras 7a, 7b y 7c. Distintas vistas del vaso M-6895 con su placa radiográfica.

dos bandas horizontales: una de ellas conformada de tres líneas de círculos repujados, y sobre esta una banda con diseños en zig zag repujados; debajo del rostro antropomorfo a manera de collar una línea en relieve uniendo seis círculos enmarcado con puntos.

En la parte posterior un paño de bandas en zig zag en filas verticales semejando a un pez estilizado; y muy cerca de la base dos perforaciones equidistantes realizadas de afuera hacia adentro con un punzón.

El M-6885 se encuentra incompleto, deformado, con picaduras, roturas cerca de la base y manchas negras.

Dimensiones
- Altura: 28,2 cm.
- Diámetro máx.: 6,5 cm.
- Peso: 60,5 gr.

Análisis efectuados:
Las pruebas de microanálisis y ópticos confirman la presencia de la aleación de plata con cobre y trazas de hierro. Malaquita (carbonato de cobre), cuprita (óxido de cobre) y sulfuros de plata los que se han identificado como corrosión que afecta la integridad de la obra.

En la radiografía se observa una absorción pareja de radiación a excepción de la parte central. Esta distribución de radiación puede deberse a una mayor concentración de metal en esta zona, quizás por el martillado de manufactura (figs. 7a, 7b y 7c).

M-0625

Vaso de forma acampanada de base plana. Presenta en la parte frontal un rostro antropomorfo con mandíbula marcada, porta collar de 31 esferas del que cuelga un dije central; los brazos nacen del costado de la cabeza, doblado el codo y se unen las manos al frente. La figura se encuentra en cuclillas y en la parte posterior muestra la parte inferior de la espalda un monito en relieve de pie y con la cola enroscada.

Dimensiones:
- Altura: 13,08 cm.
- Diámetro máx.: 11,07 cm.
- Peso: 74,5 gr.

Análisis efectuados:
La placa radiografía demuestra que este vaso fue elaborado de una sola pieza, sin empleo de soldadura. La emisión de rayos X es absorbida de una forma continúa a excepción donde hay mayor volumen de metal, que va a resaltar por tener un mayor peso (figs. 8a y 8b).

En nuestro anterior trabajo presentamos el estudio y la conservación de los vasos de plata chimú decomisados a los señores Carranza Dalmau en 1930 en la ciudad de Trujillo (La Libertad). Donde los vasos se han elaborado en aleación de plata baja con un recubrimiento superficial con una aleación de alta ley de plata, que se encuentra en pleno proce-

so de mineralización, transformándose en cloruros, sulfuros y desintegrado los metales (Castillo 2011: 453-466). Las placas radiográficas de los vasos chimú comprueban que están elaborados en una sola pieza, a partir de una sola lámina martillada continúa, no hay presencia de soldadura (figs. 9a, 9b, 10a y 10b).

Las comparaciones entre los vasos chimú e inca basándonos en nuestras investigaciones, evidencian que la técnica de manufactura empleada es conocida como recopado o embutición profunda, descrita por Easby (1955). Podemos reconstruir está técnica, basándonos en las radiografías obtenidas.





Figuras 9a y 9b. M-6030: radiografía y vaso chimú de plata con diseños repujados de pesca.

Tecnología de los vasos

La técnica conocida como recopado o embutición profunda es empleada en la manufactura de los vasos y *akillas*, decorando la pieza con el repujado y el cincelado. Se inicia el trabajo martillando un lingote o torta metálica, recalentándolo (recociendo) y sumergiendo en ácido y en agua intercaladamente para que no se rompa el metal, hasta formar un disco con el diámetro aproximado de la altura del vaso deseado. Se coloca el disco sobre un molde cóncavo de madera dura (sufridera) y se martilla hacia el centro del disco, recociendo el metal para devolver la maleabilidad y evitar rupturas. Se va martillando mientras se va rodando el disco, recociéndolo si fuera necesario. Este procedimiento se realizaba hasta lograr la altura deseada; para evitar la formación de pliegues en el metal se procedía a calentar y martillar desde la parte más angosta. De esta forma se elaboran las paredes del vaso.





Figuras 10a y 10b. M-10489: radiografía y vaso chimú de plata con diseños repujados de pesca.





Figuras 8a y 8b. El vaso M-0525 con su placa radiográfica.

Se emplea este procedimiento para realizar vasos que posteriormente repujaron (M-6457, M-0625, M-6030, M-10489) y para la manufactura de los vasos retratos o narigones (M-8845, M-3402, M- 6636, M-6898, M-6895) se continúa con ayuda de matrices de madera con un rostro de nariz pronunciada tallada que se inserta en la parte interna, asegurándolo con cuñas de madera y se procede a martillar el metal, dándole la forma de la matriz. Se calienta el metal al rojo vivo, controlando la temperatura y el tiempo para evitar la fundición y posibles rupturas en el vaso; se coloca en ácido y posteriormente en agua para enfriarlo y templar el metal. Para darle forma a los detalles (ojos, boca, tocado) se emplea un cincel de punta roma y se martilla en su extremo distal. Para concluir retiraron las matrices y vertieron una sustancia resinosa y dura (po-

siblemente brea) para darle solidez al vaso y terminar de repujar los detalles. Finalmente recalentaron y lo sumergieron en ácido, luego en agua y lo pulieron para darle el brillo deseado. Para el caso del vaso retrato elaborado en dos partes (M-9371) emplearon el recopado, desde la base hasta la parte superior del rostro antropomorfo. Posteriormente aplicaron una soldadura horizontal, uniendo un cilindro para darle la altura y terminación deseada. La peripecia del orfebre en el empleo del recopado, logra evitar alguna unión en la elaboración del cilindro. «El orfebre tuvo que hacer un vaso completo mediante la técnica de recopado para luego proceder a cortar, transversalmente la base del mismo, y unirlo al cuerpo inferior del vaso…» (Carcedo, y Vetter, 2004: 167).

Por los análisis de SEM efectuados en los vasos chimú y el M-6457 podemos afirmar que los vasos son de aleación de plata baja con un recubrimiento superficial de aleación de alta ley en plata. Nos falta realizar los análisis de microscopia electrónica de barrido en los vasos retratos, para determinar el porcentaje de la plata y el cobre empleados en la aleación y el tipo de recubrimiento superficial. Los exámenes (microanálisis y ópticos) realizados en los objetos son de carácter cualitativo (figs. 11 y 12).



Figura 11. Descripción del proceso de Recopado.

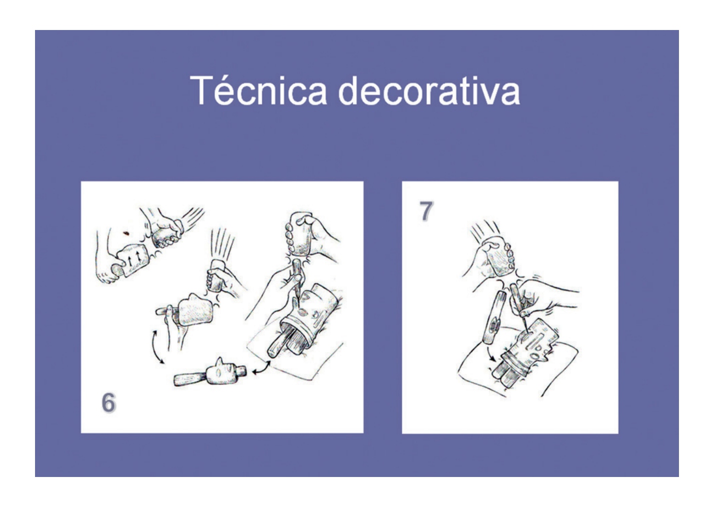


Figura 12. Descripción de las técnicas decorativas.

Conservación y restauración de las akillas

El conocimiento de los metales, la manufactura, la decoración, el acabado y la procedencia son datos imprescindibles para comprender el deterioro que presenta este patrimonio cultural.

Estas *akillas* están elaboradas en aleaciones diferentes de plata y cobre, las cuales presentan un recubrimiento superficial en plata de alta ley; la cual recoparon y repujaron para crearlas. El color y el sonido obtenido por la aleación empleada, conjuntamente con la iconografía plasmada y la ubicación (vasos) en la tumba, reforzaron el simbolismo y el mensaje de estos.

Estos bienes fueron recuperados en la costa desértica del Perú; y trasladados al MNAAHP. La manufactura, el uso, el manipuleo, el traslado y el almacenamiento afectaron de una u otra forma la conservación de los objetos. Se realizó por ello un registro técnico y fotográfico de cada vaso, que nos aproximó a la problemática del daño presente. Continuando luego con los análisis radiográficos, químicos y de SEM de cada objeto.

Las radiografías fueron tomadas en el Laboratorio de Conservación de Metales por el técnico Wilfredo Cordero con un equipo de marca Hitex Type HX-150 d. Las placas radiográficas obtenidas son imágenes del interior de los vasos, permitiendo diferenciar las densidades del metal; los calibres menos densos están más oscuros que los de mayor calibre que se ven plasmados en la película. Los microanálisis y ópticos estuvieron a cargo de la ingeniera química América Ramírez, realizando pruebas de carácter cualitativos. La investigación con el microscopio electrónico de

barrido (SEM) se realizaron en el Laboratorio MyAp, a cargo de la doctora. Ocharán. Las acciones estuvieron encaminadas en la conservación de cada objeto con los criterios de mínima intervención, reversibilidad y el respeto máximo al original, sin cometer un falso histórico.

1. Limpieza superficial: se empleó alcohol de 96º con ayuda de hisopos de algodón para eliminar la suciedad, grasa entre otros elementos que afectaban al bien.

2. Eliminación de la corrosión: se empleó una solución de EDTA en agua destilada con porcentajes que varían entre el 1% y el 5% . La aplicación y el porcentaje varió de acuerdo a cada akilla, transformando los cloruros y sulfatos en quelatos que son compuestos estables y solubles en agua. En algunos casos se empleó la inmersión por un tiempo no mayor de 15 minutos, posteriormente se usaron pinceles y cepillos de cerdas suaves para finalizar con la eliminación de la corrosión. En otros casos la aplicación de esta solución se realizó con compresas en zonas limitadas y al ser retirados los algodones se procede a limpiar con hisopos y cepillos. Se enjuagó posteriormente con agua destilada utilizando cepillos.

3. Secado: el objeto metálico se colocó sobre papel toalla para que absorba los residuos de la solución empleada. Inmediatamente se los puso en un horno de secado por espacio de 10 minutos, dejando enfriar para ser retirado, evitando de esta manera conflictos térmicos.

4. Limpieza química mecánica: los vasos que presentan cupritas y malaquitas fueron eliminados con una solución de ácido fórmico al 15% en agua destilada aplicados mediante compresas e hisopos en zonas localizadas, controlando el tiempo y la reacción con el metal. Se neutralizó la solución empleada en el vaso, colocándolo en una inmersión con bicarbonato de sodio al 3% en agua destilada. Finalmente se le dio un baño en agua destilada.

5. Adherencia: las grietas, rajaduras y partes frágiles fueron reforzadas empleando crepelina transparente con Paraloid® B-72 al 40% en tolueno. Evitando y asegurando las paredes de los vasos.

6. Consolidación: la ciudad de Lima tiene un promedio de 80% de humedad y la temperatura promedio en invierno es de 14º C y para el verano de 25,5º C por ende los metales se corroen con mayor facilidad con porcentajes de humedad elevada. En la institución tenemos como norma la consolidación para evitar la formación de agentes deteriorantes. Aplicamos una capa de Paraloid® B-72 al 2% en tolueno y BTA con pincel de cerdas suaves.

7. Almacenaje: la colección cuenta con un depósito climatizado, tratamos de mantener una temperatura y humedad estable para evitar un nuevo daño, que puede causar la pedida irreparable de nuestro patrimonio.

Conclusiones

El estudio minucioso analítico, iconográfico, tecnológico y simbólico, es imperante en la intervención de conservación de cualquier obra patrimonial. Hemos analizado y estudiado cada vaso desde el aspecto formal, religioso y tecnológico, comprendiendo la complejidad del trabajo del orfebre y el simbolismo de la luna en las *akillas*. El empleo de las aleaciones, el recubrimiento superficial y la técnica del recopado sugiere una continuidad en la tecnología orfebre. Los incas y los chimúes comparten la tecnología diferenciándose en el mensaje iconográfico plasmado en los objetos. El tratamiento de conservación se basó en las necesidades de cada pieza, las diferencias de los porcentajes y la aplicación de las soluciones estaban relacionadas con la estabilidad física y química de los metales.

Bibliografía

Acosta, José de (1940): *Historia Natural y Moral de Las Indias*. México: Fondo de Cultura Económica.

Calancha, Antonio de la (1638): *Crónica moralizadora del Orden de San Agustín en el Perú. Con sucesos*

ejemplares vistos en esta monarquía. Barcelona: Pedro Lacavallería.
— (1977): *Crónica moralizadora del Orden de San Agustín en el Perú*. Transcripción, estudio crítico, notas bibliográficas e índices de Ignacio Prado Pastor. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Calvo, Ana (2003): *Conservación y restauración. Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z*. Barcelona: ediciones del Serbal.

Carcedo de Mufarech, Paloma (2000): *Plata: transformación en el arte precolombino del Perú*. Lima: Patronato Plata del Perú.

Carcedo, P.; Vetter, L., y Díez Canseco, M. (2004): «Los vasos-efigie antropomorfos: un ejemplo de la orfebrería de la costa central durante el Periodo Intermedio Tardío y el Horizonte Tardío». *Boletín de Arqueología PUCP*, n.º 8, Lima: Pontífice Universidad Católica del Perú, pp.151-190

Castillo, Luis Enrique (2008): *Conservación y restauración de algunos objetos arqueológicos: arte, técnica y metalurgia*. Tesis para optar a la diplomatura en restauración de bienes patrimoniales. Post titulo de la Universidad de Chile. Santiago de Chile.
— (2011): «El tratamiento de conservación de tres vasos de plata de la cultura Chimú». *II Congreso Latinoamericano de Arqueometría (Lima, 19 - 21 de octubre de 2009)*. Edición de Luisa Vetter, Rafael Vega- Centeno, Paula Olivera y Susana Petrick. Lima: Instituto Peruano de Energía Nuclear, Universidad Nacional de Ingeniería, Organización de Estados Iberoamericanos, pp. 453-466.

Cobo, Bernabé (1964): *Historia del Nuevo Mundo*. Biblioteca de autores españoles de la formación del lenguaje hasta nuestros días. Madrid: Atlas.

Easby, Dudley T. (1955): «Los vasos retratos de metal del Perú ¿Cómo fueron elaborados?». *Revista del Museo Nacional*, tomo 24. Lima: Museo Nacional de Arqueología, pp. 137-153.

Instituto Peruano Norteamericano y Universidad Ricardo Palma (2009): *Platería tradicional del Perú. Usos domésticos, festivos y rituales, siglos xviii-xx*. Lima: ICPNA - Universidad Ricardo Palma.

IPCE (2008): *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. Madrid: Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Bienes Culturales.

Jerez, F. de, y Sancho, P. (1917): *Las relaciones de la conquista del Perú* (1534). Colección de libros y documentos referentes a la Historia del Perú, tomo V. Lima: Imprenta y Librería Sanmarti y Cia.

Lleras Pérez, Roberto (2007): *Metalurgia en la América antigua teoría, arqueología, simbología y tecnología de los metales prehispánicos*. Bogotá: IFEA.

Marín de Bernardo, L., y Escudero Ramírez, C. (1998): *Proyecto de conservación-restauración de los materiales arqueológicos de las tumbas reales de Sipán*. Lima: Agencia Española de Cooperación Internacional-INC.

Petersen, Georg (1970): «Minería y metalurgia en el antiguo Perú». *Arqueológicas*, n.º 12. Lima: Museo Nacional de Antropología y Arqueología.

Pizarro, Pedro (1917): *Descubrimiento y conquista del Perú*. Colección de libros y documentos referentes a la Historia del Perú, tomo vi. Lima: Imprenta y Librería Sanmarti y Cia.

Ríos, M., y Retamozo, E.: (1997): «Objetos de metal procedentes de la isla San Lorenzo». *Arqueológicas*, n.º 17. Lima: Museo Nacional de Antropología y Arqueología, pp.100.

Vega, Garcilaso de la (2005): *Comentarios reales de los Incas*. Edición de H. López Martínez. Lima: Orbis Ventures.

Degradación del patrimonio metálico causada por ácidos orgánicos en museos y exposiciones: el caso del Museo de América (Madrid)

Diana Lafuente
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
d.lafuente@cenim.csic.es

Emilio Cano
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Teresa Gómez
Museo de América

Resumen

Actualmente, existe una gran preocupación por los contaminantes atmosféricos y, dentro del ámbito de la Conservación-Restauración, son los contaminantes presentes en el interior de museos una de las principales causas de degradación de los objetos y, en particular, del patrimonio metálico. A pesar de ello, los estudios realizados sobre los contaminantes atmosféricos se han centrado principalmente en ambientes exteriores, dejando el caso de los interiores en un segundo plano.

Los principales contaminantes que influyen en la degradación del patrimonio metálico en los museos son los ácidos orgánicos –ácido acético y fórmico–, O_3, compuestos de azufre reducido (SH, COS), compuestos orgánicos volátiles (COV), además de la humedad relativa (HR) y la temperatura.

Existen casos documentados de la degradación causada por el efecto de estos ácidos en museos de Estados Unidos y el norte de Europa, existiendo una laguna sobre este tema en otros países. Según se ha comprobado en este estudio, estos problemas también se dan en los museos españoles.

En este trabajo se presenta el estado del arte sobre la investigación de las causas y efectos de los ácidos orgánicos en museos y exposiciones, así como los análisis cualitativos y semi-cuantitativos realizados *in situ* para su detección y evaluación de la corrosividad del ambiente.

Como ejemplo se expone el caso del Museo de América de Madrid, en donde se ha realizado el estudio de dos vitrinas para determinar la concentración de ácidos orgánicos, así como el efecto que han producido en la degradación de una de sus piezas.

Palabras clave

Contaminantes, ácido acético, ácido fórmico, corrosión, plomo, conservación preventiva.

Abstract

Nowadays, there is an evident concern about atmospheric pollutants and, in the Conservation-Restoration field, pollutants inside museums are one of the main causes of objects deterioration and, in particular, of metallic heritage. Researches into atmospheric pollutants have been focused on outside environments, neglecting the indoor ones.

The main pollutants that influence metallic heritage deterioration in museums are: organic acids – acetic and formic acids-, O_3, reduced sulfur compounds (SH, COS), volatile organic compounds (VOC), as well as relative humidity and temperature. There are documented cases about deterioration caused by the effect of those acids in some USA and North European museums, but there is a gap in this field in other countries. As it has been proved in this research, it is a reality that also happens in the Spanish museums. This paper presents the state of the art of the research into causes and effects of organic acids in museums and exhibitions, as well as the qualitative and semiquantitative analyses developed *in situ* for its detection and the evaluation of the environmental corrosivity.

The case of the Museum of the Americas (Madrid) will be presented as an example, where two showcases have been studied to determine the organic acids concentration, as well as their effect in the degradation of one of its objects.

Keywords

Pollutants, acetic acid, formic acid, corrosion, lead, preventive conservation.

Estado del arte

Rust never sleeps (Neil Young & Crazy Horse, 1979).

Desde que a finales del siglo XIX el naturalista y conquiliólogo inglés G. Byne relacionó la aparición de unas eflorescencias salinas en la superficie de su colección de conchas con un fuerte olor a vinagre, la preocupación por evitar este fenómeno de degradación en este y otros materiales ha provocado que se profundice en su estudio[1] (Byne, 1899: 172-178).

El principal responsable de la bautizada «enfermedad de Byne», no era el ácido butírico o las bacterias, como pensó su descubridor, sino el ácido acético emanado de las vitrinas de roble donde se encontraba la colección (Scott, 1921; Nichols, 1934: 1077-1087). Este mismo tipo de degradación empezó a observarse en metales alterados por la «peste del bronce» (bronze disease) y se relacionó también con el olor a vinagre (Evans, 1960).

La principal causa de degradación de los metales es la corrosión y los agentes que pueden causarla son la humedad relativa y los contaminantes atmosféricos. Dentro de estos el CO_2, SO_2, N_xO_y, O_3, los compuestos de azufre reducido (SH y COS), los compuestos orgánicos volátiles (COV), aldehídos y ácidos orgánicos (ácidos acético y fórmico) son los principales causantes de dicho deterioro. Según el ámbito donde se encuentren se distinguen dos tipos: los contaminantes de exterior y los de interior, destacando en estos últimos los ácidos orgánicos.

---

[1] En el ámbito de la química industrial ya habían aparecido varios estudios sobre la degradación de metales en contacto con maderas en el siglo XVIII (Kingzett, 1874: 511; Kingzett, 1890: 3; Merrick, 1874: 1188; Watson, 1789: 365). Y a principios del siglo XX se realizaron ensayos de cómo afecta el ácido acético a los metales (Vernon, 1934: 1853-1859; Dickinson, 1928: 280).

Metales como el plomo, el cobre y el zinc son particularmente susceptibles a la corrosión causada por los ácidos orgánicos. Estos contaminantes suelen provenir de los materiales que componen las vitrinas o que forman parte del mobiliario del museo.

Los primeros ensayos realizados en laboratorio para detectar las emisiones de ácidos de las maderas y los efectos de degradación que pueden tener en los metales, surgen a partir de los años sesenta (Schikorr, 1961: 1-10; Clarke y Longhurst, 1961: 435-443; Packman, 1960: 178-183). Las emanaciones de ácido acético de la madera ya se conocían y se sabía su causa[2], pero no se habían podido diferenciar el resto de ácidos responsables de la degradación de los materiales en los museos. Estudios posteriores formularon hipótesis sobre las causas de la formación del ácido fórmico[3], que fue identificado, junto con grupos etilo y metilo, (Arni, Cochrane y Gray, 1965: 305-313; Sandermann, Gerhardt y Weissmann, 1970: 59-67).

Poco a poco, se han ido investigando los barnices, pinturas, lacas, resinas, adhesivos, etc., aplicados sobre los materiales que pueden estar provocando los mismos procesos de degradación, al igual que se han evaluado los distintos métodos de fabricación de las maderas y las condiciones que minimizan las emisiones (Donovan y Moynehan, 1965: 803-814; Donovan y Stringer, 1971: 132-138).

Se ha ido tomando conciencia de la relevancia del problema, sobre todo en el caso de los bienes de interés cultural, apareciendo múltiples publicaciones sobre el tema con nuevos casos con las mismas patologías en colecciones de otra tipología como textiles (Nockert y Wadsten, 1978: 38-41), objetos calcáreos como calizas (Gibson *et al.*, 1997: 151-164), huesos, huevos y marfil (Brokerhof y Bommel, 1996: 769-775), cerámicas (Boccia-Paterakis, 1990; Linnow, Halsberghe y Steiger, 2007: 44-52), vidrio (Robinet *et al.*, 2004: 662-670), y papel (Dupont y Tétreault, 2000: 201-210).

Además, se han desarrollado las primeras investigaciones *in situ* para medir las emisiones procedentes de las vitrinas de los museos (Gibson *et al.*, 1997: 11-19; Gibson *et al.*, 1997: 1-10; Grzywacz, 1993: 610-615), sobre todo en EE UU y el norte de Europa. Sin embargo, en España y otros países mediterráneos no se han realizado hasta ahora estudios de este tipo, a pesar de que los materiales utilizados (principalmente maderas y derivados) son distintos. Hasta el momento, se desconocen tanto las concentraciones de estos contaminantes como la existencia o no de problemas causados por los mismos en nuestro país.

A partir de este momento se marcarán nuevas recomendaciones para el uso de materiales en los museos con el fin de evitar degradaciones causadas por las emanaciones de ácidos orgánicos (principalmente fórmico y acético). A pesar de todo esto, continúa siendo un problema ya que los materiales usados en las vitrinas tienen especificaciones en cuanto a los valores límites umbral (TLV) y bajas emisiones, pero esas emisiones son suficientes para provocar degradación en algunos objetos.

De hecho, existen diferentes planteamientos para establecer los niveles máximos de contaminación a los que un Bien de Interés Cultural puede estar expuesto: ADC –Acceptable Damage Concentration– (Brokerhof y Bommel, 1996: 769-775), NOAEL –Non Observable Adverse Effect Level– (Tétreault, 1999), LOAEL –Lowest as Reasonably Achievable– (Tétreault, 2003), NOAED –No-observed adverse effect dosage– (Ryhl-Svendsen, 2006: 27-41), ALARA –As Low as Reasonably Achievable– (Glaznev *et al.*, 2009: 133-148).

A pesar de estas recomendaciones siguen existiendo casos de deterioro y corrosión en museos causados por contaminantes en interiores ya que, en muchos casos, no se suelen considerar por sus bajas concentraciones y por no existir unos valores o dosis máximas establecidas.

Objetivos

El caso que se pasa a exponer surge como proyecto dentro de la investigación de tesis doctoral que se está desarrollando en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) sobre la corrosión y degradación del patrimonio cultural metálico causadas por ácidos orgánicos en museos y exposiciones.

Los objetivos de esta tesis son estudiar la contaminación por ácidos acético y fórmico en una muestra significativa de museos e instituciones que albergasen patrimonio cultural metálico en España, así como los parámetros medioambientales (fundamentalmente HR) que afectan al proceso de corrosión.

Entre los museos con los que se estableció una colaboración está el Museo de América, en donde se

[2] Principalmente se debe a la degradación e hidrólisis de los grupos acetilo de la hemicelulosa.

[3] La teoría expone que seguramente sea debido a la división del ácido pirúvico producto de las reacciones metabólicas de la madera.

desarrolló la investigación que presentamos en este trabajo. Se escogieron dos vitrinas en donde hay piezas metálicas y en donde habían aparecido indicios de corrosión en algunas de ellas.

Los objetivos de este trabajo son: analizar e identificar la corrosión que estaba sufriendo una de sus piezas ubicada en vitrina, identificar las causas de dicha corrosión, medir los contaminantes de las vitrinas y medir la corrosividad de éstas para poder desarrollar un plan de conservación preventiva.

Metodología

Medición de la contaminación

Para medir las concentraciones de ácido acético y fórmico presentes en las dos vitrinas seleccionadas en el Museo de América se usaron tubos de Palmes (Palmes *et al.*, 1976: 570-577). Los tubos de Palmes son unos captadores pasivos que funcionan mediantes difusión y que fueron diseñados en un primer momento para medir otro tipo de contaminantes atmosféricos como el H_2S, NO_2, SO_2 (Krochmal y Kalina, 1997: 3473-3479) pero que han sido adaptados para captar ácidos orgánicos (Gibson *et al.*, 1997: 11-19). Los tubos de difusión han de tener una relación entre el área transversal (A) y la longitud (L) de más o menos 1:10. El tiempo de exposición recomendado de los tubos es de 7 y 28 días; en este estudio fue de dos semanas (14 días). Tras este periodo fueron congelados hasta su análisis para evitar su degradación.

Se realizaron dos exposiciones, según la metodología detallada en la tabla 1.

Los resultados de las cromatografías dan unas concentraciones de acetato y formiato (Grzywacz, 2006) a partir de los cuales se calcula la concentración (C) de los contaminantes en el aire (mg/m^3) basándose en la primera ley de difusión de Fick, en donde la concentración del contaminante adsorbido es proporcional a la concentración del contaminante fuera del tubo:

$$C = \frac{ML}{DAt} \quad (1)$$

Siendo:
C=Concentración del contaminante en el aire (mg/m^3).
M=Cantidad de contaminantes adsorbidos expresados en masa (mg).
L=Longitud del tubo de difusión (m).
D=Coeficiente de difusión del contaminante en el aire en condiciones normales (m^2/s).
A=Área transversal del tubo (m^2).
t =Tiempo de exposición (s).

El coeficiente de difusión (D) es una constante de proporcionalidad entre el flujo molar debido a la difusión molecular y el gradiente en la concentración de la especie. Los valores teóricos establecidos para el ácido acético y fórmico son de 0,105 y 0,129 cm^2/s (Wilke y Lee, 1955: 1253), pero los valores calculados experimentalmente y que se han aplicado en esta investigación son de 0,110±0,003 cm^2/s para el ácido acético y 0,127±0,005 cm^2/s para el fórmico (Gibson *et al.*, 1997: 1-10; ISO, 2009).

Dosímetros metálicos: Pb y Cu

Junto a los tubos de Palmes, en la primera exposición se colocaron dos probetas de plomo y dos de cobre, de pureza comercial, en cada vitrina para medir la corrosividad ambiental durante un periodo de ocho semanas. Tienen unas dimensiones de 5 × 2 cm, 0,15 de grosor para el Cu y 0,2 para el Pb. Ambos metales se prepararon limpiándolos con etanol y lijándolos con lijas de 350, 600 y 1200, con agua desionizada y desengrasándolas con acetona (en baño de ultrasonidos en el caso del Cu). Todas las probetas fueron identificadas mediante siglas en su parte posterior para su estudio.

Se expusieron en unos dispositivos de metacrilato que permitían que el aire circulase por su parte inferior, para poder comparar la influencia de la deposición de partículas con la corrosión de ambas caras.

La corrosión se evaluó mediante ensayos gravimétricos, pesando las probetas antes y después de su exposición utilizando una balanza analítica digital Mettler, modelo AJ150, precisión de ± 0,1 mg.

Danchek® (A-D Strips®)

En la segunda exposición se colocaron los tubos de Palmes junto con una tira de pH Danchek® (Dancan Cinema Services S.L.), que funciona igual que las A-D Strips®, para evaluar el nivel de acidez del ambiente.

Los Danchek® son tiras de papel que usan como indicador bromocresol verde (BCG). Estas tiras fun-

Tabla 1
Metodología de los dos periodos de exposición de los captadores pasivos en el Museo de América

Metodología	1 exposición	2 exposición
Tubos de difusión	7 cm (L) × 0,50 cm^2 (A) Filtro de papel Albet (DP140125) Tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato	7,1 cm (L) × 0,95 cm2 (A) Filtro de malla de acero inoxidable (Gradko Ltd. UK) Tapones de polietileno Tubos de polimetilmetacrilato
Tiempo exposición	14 días (enero)	14 días (julio)
Filtro	1 filtro con 20 µl disolución 1M KOH y 10% v/v glicerina (Panreac®)	2 filtros con 40 µl disolución 1M KOH y 10% v/v etilenglicol dimetiléter (Panreac®)
Exposición	2 tubos en posición vertical en dispositivo de metacrilato. En el extremo superior del tubo está el filtro tapado con un tapón y el otro abierto, sin tapón, para que tenga lugar la difusión	2 tubos colocados igual que en el caso anterior + 2 blancos: 1 tubo que se introdujo en la misma vitrina que los 2 tubos y que permaneció tapado, otro tubo tapado que estuvo en la nevera
Extracción de los filtros para el análisis	En 10 ml de agua Milli-Q	En 5 ml de agua Milli-Q + 3 minutos de ultrasonidos
Cromatógrafo	Metrohm (IC 861), con columna de aniones Metrosep A Supp 5-250 (4x250 mm)	
Fase móvil cromatografía/ eluyente	3,2 mM Na_2CO_3/1mM $NaHCO_3$ a un flujo de 0,7 ml/min.	3,2 mM Na_2CO_3/1mM $NaHCO_3$ + 15% de acetona a un flujo de 0,5 ml/min

cionan cambiando de color desde un azul intenso (pH neutro~6,0), pasando por un azul-verdoso (pH 5,0/4,8) y alcanzando un color amarillento en caso de una gran acidez (pH <4,0).

Estas tiras son muy usadas en la conservación de los archivos fílmicos y su uso se ha extendido a otros ámbitos (Bigourdan y Reilly, 2000: 14-34).

Análisis de la pieza de la vitrina I

Los análisis se realizaron mediante difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro Siemens D5000, utilizando una fuente de rayos X con ánodo de Cu y microscopía electrónica de barrido-espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) Jeol 6500 F con sistema de microanálisis Oxford.

Resultados y discusión

El caso del Museo de América

La variedad tipológica y material de los bienes culturales que integran las colecciones prehispánicas y coloniales del Museo de América requieren un notable esfuerzo para abarcar su conservación. El conocimiento de los diversos materiales constitutivos de estas piezas, muchas de ellas realizadas en materiales orgánicos, resulta indispensable para acometer su conservación y restauración. Este museo es uno de los escasos museos españoles que contaba desde la década de 1980 con un laboratorio de análisis químicos y físicos, laboratorio desgraciadamente desaparecido en 2005.

El espacio de almacenamiento del museo no permite agrupar los objetos de acuerdo a sus caracterís-



Figura 1. Vitrina I. Fotografía: Teresa Gómez.

ticas materiales y, por otro lado, el particular discurso museográfico del mismo en las salas de exposición hace que en una misma vitrina se exhiban objetos compuestos de diversos materiales. Así, se pueden encontrar juntos tejidos prehispánicos, arte plumario, metales, pintura de diferentes técnicas, objetos de piedra, cerámica, fibras vegetales, etc. Esto dificulta el equilibrio de las condiciones ambientales favorables para tan diversos materiales y plantea serias dificultades de conservación. A lo anteriormente expuesto hay que añadir los heterogéneos elementos que componen las vitrinas en que se exhiben y cómo interactúan en esos espacios cerrados afectando en menor o mayor medida a las piezas contenidas.

Los análisis se realizaron en dos vitrinas situadas en el área de Sociedad, en la segunda planta del museo. Éstas son:

– La vitrina S 10 I (vitrina I), exenta, dentro de la sala 7 Colonial. La pieza que contiene es una escultura de un cochero realizada por el autor mejicano Andrés García en la primera mitad del siglo XIX. El material que compone la escultura es básicamente cera pero, además, hay tela encerada, papel encerado, madera y metal[4] en el bocado del caballo (fig. 1).
– La vitrina S 9 (vitrina II), empotrada, se encuentra en la sala 6 Estados II. En ella hay un total de 34 piezas de diferente material: metal (plata, oro, bronce), madera, resinas, pigmentos, arcilla, hueso, concha y gemas (fig. 2).



Figura 2. Vitrina II. Fotografía: Teresa Gómez.

El proyecto museográfico del que forman parte estas vitrinas se realizó entre los años 1993 y 1994 por los arquitectos Macua&García Ramos. Las especificaciones de los materiales que componen las vitrinas son los siguientes:

– Metal: estructuras en tubo de acero ignífugo, remates de aluminio anodizado y acero recubierto de pintura epoxi en polvo para lacar, secada al horno.
– Madera: las estructuras armadas reticulares de la vitrina son de haya barnizada, los tableros son de aglomerado (pH neutro) con acabado en formica y capa de pintura, los plintos son de aglomerado revestido de formica con aluminio anodizado, los sobre-plintos de tableros de DM lacados y los tableros laterales y fondos están hechos de formica baquelizada sobre DM.

[4] En la información disponible en el museo no se especificaba el metal.

- Los cristales son de vidrio Stadip®, colocados a presión con junquillo metálico y cordoncillo de silicona.
- Pintura al esmalte en zonas metálicas y madera.
- Metacrilato incoloro.

En ambas vitrinas se habían empezado a observar algunos indicios de deterioro en las piezas. El bocado de la escultura del cochero estaba en avanzado proceso de corrosión y fue posible extraer una muestra de la parte metálica para analizarla por XRD y SEM-EDX. Con respecto a la vitrina II, algunas piezas metálicas habían comenzado a empañarse y se constató un fuerte olor cuando se abrió la misma.

Análisis de la escultura de la vitrina I

Como ya se ha mencionado, la zona del bocado de la escultura del cochero manifestaba signos evidentes de corrosión. Éste era metálico, el tipo de corrosión era pulverulenta y se había llegado a desintegrar gran parte de la pieza (fig. 3).

Se analizó mediante SEM-EDX un fragmento, determinándose el elemento Pb como material. Posteriormente, se analizó la corrosión metálica mediante XRD, siendo el formiato de plomo el compuesto mayoritario como se puede observar en el difractograma (fig. 4).



Figura 3. Escultura de Andrés García. Detalle de la corrosión del bocado del caballo. Fotografía: Diana Lafuente.

Resulta destacable el hecho de que el formiato de plomo sea el principal producto de corrosión. Según la literatura, en museos expuestos a atmósferas con ácidos orgánicos el principal producto de corrosión en el caso del plomo es el acetato de plomo, el carbonato de plomo (cerusita), la plumbonacrita ($Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$) y más raramente el hidróxido formiato de plomo (Pb(HCOO)(OH)), pero siempre acompañado de otros productos de corrosión (Gibson y Watt, 2010: 172-178; Tétreault, 2003).

Mediciones de contaminantes y dosímetros

Los análisis de las concentraciones de ácido acético y fórmico se realizaron en dos periodos de exposición cuyos resultados aparecen en la tabla II. Para expresar las concentraciones de los ácidos orgánicos (ppm) que se muestran en la tabla 2, se tuvieron en cuenta las condiciones de las salas del museo, en donde la media

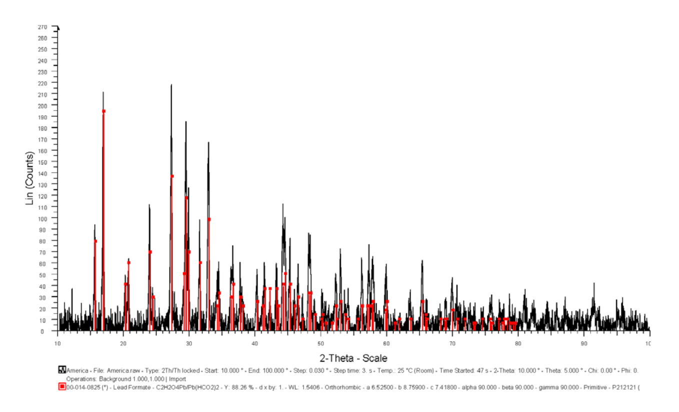


Figura 4. Difractograma del bocado de la escultura del cochero.

Tabla 2
Difractograma del bocado de la escultura del cochero

	Ácido acético (ppm)		Ácido fórmico (ppm)	
	1 exposición	2 exposición	1 exposición	2 exposición
Vitrina I	0,59	0,46	17,51	1,10
Vitrina II	0,58	0,18	26,09	0,78

se estimó en 20º C a 1 atm. Tanto la temperatura como la humedad relativa de las salas se registraron utilizando un equipo Sensonet®. Se obtuvieron pocas variaciones de HR, estando la media siempre por debajo del 40% HR. Esta humedad se clasifica según la norma ISO 11844 como nivel I, de baja corrosividad para las atmósferas de interior (ISO, 2009).

En el primer periodo de exposición (fig. 5), se calculó la concentración haciendo la media de los dos tubos expuestos en cada vitrina. El hecho de que en el análisis de los tubos se obtuvieran unas concentraciones excesivamente altas de ácido fórmico, nos hizo plantearnos el método y realizar un nuevo protocolo. Tras realizar algunos ensayos en laboratorio pudimos comprobar cómo los filtros de celulosa se degradaban, junto con la glicerina, causando un error en la lectura de las concentraciones de acetato y, sobre todo, de formiato. El protocolo seguido para los análisis de cromatografía iónica también planteó algunos problemas porque el pico de acetato a veces no se separaba bien del de formiato, cambiándose por otro más apropiado (ver tabla 1).

Tras el segundo periodo de exposición (fig. 6) los resultados de las cromatografías de los tubos tapados colocados en vitrinas reflejaron unas concentraciones de ácido fórmico bastante elevadas en comparación con los tubos expuestos y, sobre todo, con respecto al blanco de la nevera (0,42 mg/l ácido fórmico y 1,98 mg/l ácido acético). Estas concentraciones elevadas se pueden atribuir a la degradación del etilenglicol dimetil éter porque, a pesar de ser menor que la de la glicerina, sigue sufriéndola a un ritmo más lento, sobre todo en el caso de los tubos tapados en donde no ha tenido lugar la difusión. La conservación en frío de los tubos evita en gran medida esta degradación, y por ello, para el cálculo de la concentración de los tubos expuestos se utilizaron como blancos los tubos conservados en la nevera.

Los resultados obtenidos tras el segundo periodo de exposición demostraron que la nueva metodología aplicada daba unos resultados contrastables y coherentes, por lo que se pudo demostrar el error que se había intuido en la primera exposición.

Hay que destacar que siempre existirán ciertas diferencias entre las mediciones de los tubos expuestos por parejas en una misma vitrina, que son habituales y tolerables, por lo que el US National Institute of Safety and Health (NIOSH) acepta resultados de captadores pasivos con una precisión de ±25% y un error de ±10% (Seethapaty, Górecki y Li, 2008: 234-253).



Figura 5. Primer periodo de exposición. Fotografía: Diana Lafuente.



Figura 6. Segundo periodo de exposición. Fotografía: Diana Lafuente.

Los resultados obtenidos muestran que las concentraciones de ácido fórmico de las vitrinas analizadas son considerables, sobre todo teniendo en cuenta los valores orientativos recomendados por Tétreault como NOAEL: para una HR del 54% por debajo de 0,1 ppm para el ácido acético y 0,1 ppm para el ácido fórmico en el caso de que haya plomo expuesto. En el caso del cobre, por ejemplo, se acepta una concentración de ácido acético de 0,4 ppm y de fórmico de unos 0,4-0,2 ppm (Tétreault, Sirois y Stomatopoulou, 1998: 17-32; Tétreault *et al.*, 2004: 237-250; Ryhl-Svendsen, 2006: 27-41). Según la literatura, las concentraciones de ácidos orgánicos analizadas en museos y en ensayos de emi-

sión de materiales usados en vitrinas en laboratorio, han sido mayores para el ácido acético que para el fórmico. Incluso en medios donde se han encontrado formiatos e hidróxido formiatos como productos de corrosión, el principal contaminante ha sido el ácido acético (Gibson y Watt, 2010: 172-178). Sólo en algunos casos concretos las emisiones de ácido fórmico superaban las de acético pero las concentraciones eran más bajas que el caso que presentamos (~ppb) (Grzywacz y Tennent, 1994: 164-170).

Teniendo en cuenta que los materiales con los que se han construido las vitrinas son similares podríamos explicar la alta concentración de ácidos orgánicos en la vitrina I debido a su menor volumen. A pesar de que carece de sistemas de sellado entre los cristales que la componen, por lo que existirá una mínima ventilación, esta no es suficiente para compensar el efecto del menor tamaño. La vitrina II es mucho más grande que la vitrina I y el fuerte olor que desprendió al abrirla puede deberse a otro tipo de contaminante menos agresivo para los metales. Algunos de los materiales que alberga la vitrina II se sabe que son especialmente sensibles a los ácidos orgánicos –las conchas– y no manifestaban ningún indicio de corrosión, por lo que también es un síntoma de que la concentración de ácidos en esa vitrina es menor.

Las Danchek® permiten hacer un análisis de la acidez ambiental pero no es cualitativo, es decir, no permite distinguir el tipo de ácidos presentes. Gracias a su uso se pudo establecer la acidez ambiental en las vitrinas: en el caso de la vitrina I el pH era de entre 4,8 y 4,6, mientras que la vitrina II tenía un pH de 4,8. El pH de 4,8 se sitúa en el nivel 1 según el fabricante, es decir, cuando la degradación se está incrementando y puede intuirse un cierto olor en caso de que el principal ácido presente sea el ácido acético. En el caso del pH 4,6, entra dentro del nivel 2 de concentración de ácido en el ambiente y es el punto auto-catalítico en las películas de acetato de celulosa. Por tanto, es en la vitrina I donde tendríamos el principal problema de acidez, existiendo una muy buena correlación con los resultados hallados por cromatografía iónica.

Con respecto a los ensayos gravimétricos de las probetas metálicas, los resultados pueden observarse en la figura 7.

Los dosímetros de Pb y Cu en la vitrina I experimentaron un ΔM que en el caso del Pb fue de 1 mg, mientras que en la vitrina II la ΔM fue de 0,3 mg, por lo que podemos considerar que la corrosividad de la vitrina I es mayor que la de la vitrina II. Las probetas de Pb con respecto a las de Cu son más sensibles ante los ácidos orgánicos ya que, como se ha podido

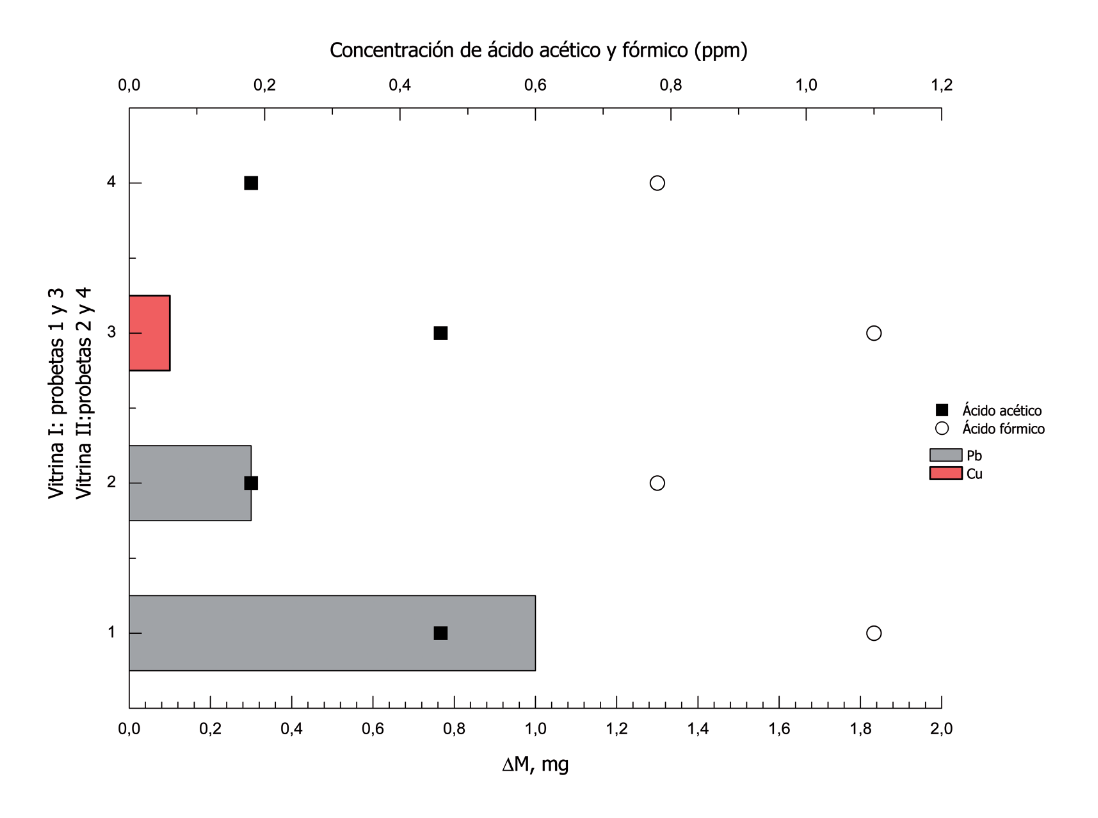


Figura 7. Diferencia de masa (ΔM) de los dosímetros metálicos y concentración de ácido acético y fórmico (ppm) de las vitrinas I y II del Museo.

observar, en las 8 semanas de exposición el ΔM es más evidente en el Pb que en el Cu. De hecho, en las probetas de Pb expuestas en la vitrina I aparecieron productos de corrosión que no se pudieron analizar por XRD porque no eran suficientes pero que presumimos que eran formiatos de Pb, como la corrosión analizada en el bocado de la escultura.

Conclusiones

El uso de de los tubos de Palmes como captadores pasivos es un método cualitativo y cuantitativo eficaz, contrastable y bastante preciso para medir las concentraciones de ácidos orgánicos en las vitrinas de los museos. En el caso que se presenta en esta investigación, se habían constatado algunos problemas de degradación en los objetos metálicos expuestos en las vitrinas que se han analizado, contribuyendo con la exposición de los captadores pasivos y sus resultados, a conocer las causas de su estado de conservación y mejorar su situación.

En la vitrina I la concentración de ácidos orgánicos era mayor que en la vitrina II, sobre todo en el caso del ácido fórmico, a pesar de que los materiales con los que están fabricadas ambas sean similares. El hecho de que la vitrina I tenga un menor volumen que la vitrina II explica que la concentración de ácidos sea mayor.

La concentración de ácido fórmico en ambas vitrinas ronda ~1 ppm, siendo bastante alto en comparación con las directrices dadas en la bibliografía como referente de máxima concentración recomendada (NOAEL) que es de 0,2 ppm para el caso del fórmico. Con respecto al ácido acético, sólo en la vitrina I tendríamos una concentración ligeramente elevada comparándola con los 0,4 ppm recomendados.

Gracias al uso conjunto de probetas metálicas y a la realización de ensayos en laboratorio, se pudieron contrastar los resultados obtenidos en un primer estadio de la investigación en donde la concentración de –sobre todo– ácido fórmico, era excesivamente elevada. La elaboración de un nuevo protocolo y la utilización de los nuevos tubos, filtros, y el cambio de la glicerina al etilenglicol dimetil éter, contribuyeron a mejorar y perfeccionar el método.

Los análisis gravimétricos han demostrado cómo el incremento de masa (ΔM) registrado en las probetas expuestas durante un periodo de ocho semanas, sobre todo en el caso de las de Pb, es suficiente para evaluar la corrosividad ambiental incluso en las concentraciones en las que nos movemos en este ámbito (~ 0,1/~1 ppm).

La exposición de las probetas metálicas han servido para contrastar los resultados aportados por los tubos de Palmes y para comprobar cómo el Pb es más sensible que el Cu a la presencia de ácidos orgánicos y que, en menor tiempo, puede desarrollar productos de corrosión.

Los Danchek® son una herramienta económica, sencilla y eficaz para comprobar visualmente la presencia de ácidos en el medio. A pesar de que solo mide la acidez ambiental y, por lo tanto, no es un análisis cualitativo, puede ayudar a la hora de realizar una primera valoración de la acidez de un medio como una vitrina en un museo.

La puesta en conjunto de los resultados gravimétricos dados por las probetas metálicas, los análisis por cromatografía iónica y la lectura organoléptica de los Danchek® nos han demostrado que las condiciones en la que se encuentran los materiales de las dos vitrinas no son los ideales. En el caso de la vitrina I, se deberían tomar algunas medidas para evitar que la escultura siga degradándose y, en el caso de la vitrina II, sería conveniente desarrollar un plan de actuación para evitar que la concentración de ácidos orgánicos llegue a un punto en el que ponga en riesgo la variada y valiosa colección que alberga.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Museo de América, especialmente a Camino y a las restauradoras, así como al equipo de mantenimiento, su colaboración y su tiempo. Agradecer su colaboración y ayuda a E. Vega (Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición del CSIC), L. Gibson y C. Grzywacz durante el cambio de protocolo y la metodología en los análisis. D. Lafuente agradece al CENIM-CSIC y al FSE su beca JAE-Pre.

Bibliografía

Arni, P. C.; Cochrane, G. C., y Gray, J. D. (1965): «The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid-release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods». *Journal of Applied Chemistry*, n.º 15, pp. 305-313.

Bigourdan, J. L., y Reilly, J. M. (2000): «Effectiveness of storage conditions in controlling the vinegar syndrome: preservation strategies for acetate base motion-picture film collections». *Image and sound archiving and access: the challenges of the 3rd millenium* (*Paris, 2000)*. Edición de M. Aubert y R. Billeaud. Paris: CNC, pp. 14-34.

Boccia-Paterakis, Alice (1990): «A preliminary study of salt efflorescence in the collection of the Ancient Agora, Athens, Greece». *Preprints of the 9th Triennial Meeting (Dresden, German Democratic Republic,* 26-31 august 1990). Edición de Kirsten Grimstad. Los Angeles: ICOM Committee for Conservation.

Brokerhof, A. W., y Bommel, M. Van (1996): «Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: a model study». Preprints of the 11th Triennial Meeting (Edinburgh, Scotland, 1-6 September 1996). Edición de Janet Bridgland. London: James and James, pp. 769-775.

Byne, George (1899): «The corrosion of shells in cabinets». *Journal of Conchology*, vol. 9, pp. 172-178.

Clarke, S. G., y Longhurst, E. E. (1961): «The corrosion of metals by acid vapours from wood». J*ournal of Applied Chemistry,* vol. 11, pp. 435-443.

Dickinson, Frank (1928): *Journal of Institute of Metals,* vol. 39, pp. 280.

Donovan, P. D., y Moynehan, T. M. (1965): «The corrosion of metals by vapours from air-drying paints». *Corrosion Science,* vol. 5, n.º 12, pp. 803-814.

Donovan, P. D., y Stringer, J. (1971): «Corrosion of metals and their protection in atmospheres containing organic acid vapours». *British Corrosion Journal,* vol. 6, n.º 3, pp. 132-138.

Dupont, A. L., y Tétreault, J. (2000): «Cellulose degradation in an acetic acid environment». S*tudies in Conservation,* vol. 45, pp. 201-210.

Evans, Ulick R. (1960): T*he Corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications*. London: Edward Arnold LTD.

Gibson, L. T.; Cooksey, B. G.; Littlejohn, D., y Tennent, N. H. (1997): «Characterization of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief». *Analytica Chimica Acta,* vol. 337, n.º 2. Elsevier, pp. 151- 164.

— (1997) «Determination of acetic acid and formic acid vapour concentrations in the Museum environment by passive sampling». *Analytica Chimica Acta,* vol. 341, n.º 1. Elsevier, pp. 1-10.

— (1997): «A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in Museum cabinets». *Analytica Chimica Acta,* vol. 341, n.º 1. Elsevier, pp. 11-19.

Gibson, L. T., y Watt, C. M. (2010): «Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in Museum environments». *Corrosion Science,* vol. 52, n.º 1, pp. 172-178.

Glaznev, I., y Alekseev, V. (2009): «Artic-1: A new humidity buffer for showcases». *Studies in Conservation,* vol. 54, n.º 3, pp. 133-148.

Grzywacz, Cecily M. (1993): «Using passive sampling devices to detect pollutants in Museum environments». *Preprints of the 10th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation (* Washington, DC, 22-27 August 1993). Washington: International Council of Museums, pp. 610-615.

— (2006): *Monitoring for gaseous pollutants in museum environments: Tools for Conservation.* Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Grzywacz, C., y Tennent, N. H. (1994): «Pollution monitoring in storage and display cabinets: carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration». *Preventive conservation: practice, theory and research (Ottawa , 12-16 September 1994)*. Edición de Roy Ashok y Perry Smith. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

ISO UNE-EN 11844-1 (2009): «Determinación y estimación de la corrosividad de las atmósferas de interior». *Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior.* Parte 1. Madrid: AENOR.

ISO UNE-EN 11844-3 (2009): «Medición de los parámetros ambientales que afectan a la corrosividad de las atmósferas de interior». *Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior*. Parte 3. Madrid: AENOR.

Kingzett, Charles T. (1874): *Journal Chemical Society*, vol. 27, pp. 511.
— (1890): *Journal of the Society of Chemical Industry,* vol.13, n.º 3.

Krochmal, D., y Kalina, A. (1997): «A method of nitrogen dioxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and Ion Chromatography». *Atmospheric Environment*, vol. 31, n.º 20, pp. 3473-3479.

Linnow, K.; Halsberghe, L., y Steiger, M. (2007): «Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment». *Journal of Cultural Heritage,* vol. 8, n.º 1, pp. 44-52.

Merrick, Joseph M. (1874): *Journal Chemical Society*, vol. 27, pp. 1188.

Nichols, John R. (1934): «Deterioration of shells when stored in oak cabinets». J*ournal of the Society of Chemical Industry,* vol. 53, n.º 1, pp. 1077-1087.

Nockert, M., y Wadsten T. (1978): «Storage of Archaeological Textile Finds in Sealed Boxes». S*tudies in Conservation,* vol. 23, n.º 1, pp. 38-41.

Packman, Darren F. (1960): «The acidity of wood». *Holzforschung,* vol. 14, n.º 6, pp. 178-183.

Palmes, E. D.; Gunnison, A. F., Dimattio, J., y Tomczyk, C. (1976): «Personal sampler for nitrogen dioxide». *American Industrial Hygiene Association Journal,* n.º 37, pp. 570-577.

Robinet, L.; Eremin, K.; Cobo Del Arco, B., y Gibson, L. (2004): «A Raman Spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration». *Journal of Raman Spectroscopy,* n.º 35, pp. 662-670.

Ryhl-Svendsen, Morten (2006): «Indoor air pollution in museums: prediction models and control strategies». *Reviews in Conservation,* n.º 7, pp. 27-41.

Sandermann, W.; Gerhardt, U., y Weissmann, G. (1970): «Untersuchen über flüchtige organische säuren in einigen holzarten». *Holz als Roh- un Werkstoff,* vol. 28, n.º 2, pp. 59-67.

Schikorr, Gerhard (1961): «Über die korrosion von metallen in hölzernen gehäusen». *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 12, n.º 1, pp. 1-10.

Scott, Alexander (1921): *The cleaning and restoration of museum exhibits: report upon investigations conducted at the British Museum*. London: British Museum.

Seethapaty, S.; Górecki, T., y Li, X. (2008): «Passive sampling in environmental analysis». *Journal of Chromatography A,* n.º 1184, pp. 234-253.

Tétreault, Jean (1999): «Standards for levels of pollutants in museums: Part II». Indoor air pollution: detection and prevention, presentation abstracts and additional notes. Edición de Agnes W. Brokerhof y Lorraine Gibson. Amsterdam: Instituut Collectie Nederland.
— (2003): *Airborne pollutants in museums, galleries and archives: risk assessment, control strategies and preservation management*. Ottawa: Canadian Conservation Institute.

Tétreault, J.; Cano, E.; Van Bommel, M.; Scott, D.; Dennis, M.; Barthés-Labrousse, M. G.; Minel, L., y Robbiola, L. (2004): «Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours». *Studies in Conservation,* vol. 48, n.º 4, pp. 237-250.

Tétreault, J.; Sirois, J., y Stomatopoulou, E. (1998): «Studies of lead corrosion in acetic acid environments». *Studies in Conservation,* vol. 43, pp. 17-32.

Vernon, William H. J. (1934): «Basic copper carbonate and green patina». *Journal of the Chemical Society,* November 1934, pp. 1853-1859.

Watson, Richard (1789): *Chemical Essays*. London: T. Evans, pp. 365.

Wilke, C. R., y Lee, C. Y. (1955): «Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors». *Industrial Engineering Chemistry,* n.º 47, pp. 1253.

El pueblo mapuche y su platería. Análisis y restauración de collares y pectorales de plata de los siglos XVIII-XIX

Johanna María Theile
Postítulo de Restauración del Patrimonio Cultural Mueble, Universidad de Chile
jtheile@uchile.cl

Ana Bustamante
Postítulo de Restauración del Patrimonio Cultural Mueble, Universidad de Chile

Resumen

El pueblo mapuche (mapu=tierra, che=gente) viven en el sur de Chile. Las joyas de plata que ellos producen son un patrimonio cultural muy importante para nuestro país. Ellos tienen su propia religión. La machi o shaman es fundamental en la configuración de mitos y ritos mapuches se adornan con joyas de plata durante sus actividades como mediadores entre el mundo natural y el sobrenatural. Cumpliendo así la joya de plata un fin mágico religioso más que decorativo. La plata se asocia con la energía femenina y lunar. Su valor es positivo, opuesto al oro que es negativo y debe ser llevado solo por personas muy fuertes. En nuestro trabajo hemos realizado estudios sobre la técnica de fabricación usada durante los siglos XVIII y XIX y descubrimos que la técnica era la llamada «retrafe».

Para saber más sobre la composición de las joyas de plata mapuches hemos analizado cuatro piezas de gran valor y belleza: un trarilonco, un sekil acucha y un kilkai. Como resultado de los análisis podemos decir que todos, efectivamente, son de plata en un porcentaje entre 64% y 96% . En el trarilonco es original. El sekil acucha, es original, fue restaurado anteriormente ya que presenta tres medallones de alpaca. El kilkai, 96% de plata, después de analizar la técnica de fabricación y la composición metalúrgica podemos afirmar que es un objeto moderno de fines del siglo XX y no del siglo XIX como dice la ficha de inventario.

Palabras clave

Análisis, restauración, investigación, procesos de fabricación, platería mapuche colonial, puesta en valor.

Abstract

The indian people mapuches (mapu= earth che= people) are living in the South of Chile, Araucania. They have been very good solders trying to resist the spanish invasion in the colonial time and still new they don't feel part of the chileans. Indians who have there one religion, the machi o shaman use jewel of silver during the activity us mediator of the natural and the supernatural world using them like a mystic, religion object more than a decorative one. With the invasion of the Incas (TopaInka) the mapuches get in contact with the technique of silver put only during the spanish domination they learn the techniques us they have to work in the silver mines. (1550-1750.) Also they took spanish solder who knows silver technique prisoners and they overt them a better live if they teach them. The silver is connected with the energy of a women and the moon, like a positive value, curiously gold has a negative value and can be used only by very strong persons. Not only the machi have silver jewel also the important women's of the tribe can use them during the festivities, us a talisman, protector and like a symbol of fertility. The ulmen and lonkos show there power using silver jewels us horse decoration.The technique of manufacture is called «refrate» done only by a man. In our work we have make a study about the mapuche silver jewels of the 17th-18th.

Keywords

Analysis, restoration, work poses (refrate), colonial silver jewels, Indian mapuches, south of Chile.

Introducción

El pueblo mapuche (mapu=tierra, che=gente) viven en el sur de Chile. Fueron grandes guerreros que pusieron mucha resistencia a la invasión española en nuestra época colonial. En esta lucha destacan personajes como Caupolican, cacique mapuche. La guerra de Arauco termina recién durante la República con el proceso denominado de «pacificación» de la Auraucania en 1891. Se intercambian culturas durante la guerra donde destaca la adopción por parte de los mapuches del caballo, ganadería y de las técnicas de platería.

Hoy día sigue habiendo pueblos mapuches en la zona de la Araucania dedicados al arte y la agricultura a pesar que muchos de ellos emigraron a las ciudades. La región de Arauco, se encuentra entre la cordillera de los Andes y el Océano Pacífico, limitando al norte con el río Bío Bío y al sur con la serranía que se encuentra entre el río San José y el Calle Calle.

Ellos tienen su propia religión. La machi o shaman es fundamental en la configuración de mitos y ritos mapuche. Se adornan con joyas de plata durante sus actividades como mediadores entre el mundo natural y el sobrenatural.

La invasión inca bajo el mando de Topa Inka llegóhasta el río Nuble, permitiendo a los mapuches conocer este metal, pero no aprendieron su fabricación. Según los vestigios arqueológicos el desarrollo de la metalúrgica se remonta al periodo Neoaraucano, comprendido entre los años 1550-1750.

Los mapuches dominados por los españoles tenían que trabajar en las minas de plata y en el lavado del oro; conocieron además la moneda española de alta ley (92%) la cual usaron muchas veces como materia prima. A su vez, también los mapuches tomaban presos a españoles, entre ellos algunos que sabían metalúrgica, por lo cual los mapuches obtenían un mejor trato a cambio de clases de orfebrería, lo que lógicamente varios maestros españoles aceptaban gustosamente.

A partir de la segunda mitad del siglo XVIII, comienza a desarrollarse de forma masiva el oficio de platería, oficio masculino denominado «retrafe», uno de los fenómenos culturales mas destacados de este pueblo; incorporan elementos, formas propias a la influencia recibida siendo hoy día una expresión artística única y inconfundible. La ornamentación de las joyas cumple una función mágica-religiosa más que decorativa.

La cruz, representada frecuentemente en la orfebrería mapuche, es un motivo iconográfico anterior a la llegada de los europeos, donde su referente es la Cruz del Sur u otras formas estelares, como la estrella de Venus.

La platería mapuche es una clave de la cosmovisión mapuche, por ejemplo los colgantes pectorales tanto los sikill como los trapelakuche determinan la división del espacio vertical entre el mundo superior, «wenu mapu», y su articulación con la horizontalidad



Figura 1. Mujer mapuche. Fotografía: Postal de Correos de Chile.

del mundo físico, «kaskavilla» es el instrumento mágico que usa la machi para alejar a los malos espíritus y el "cintillo de plata" permitía el vínculo con los dioses.

La plata se asocia con la energía femenina y lunar. Su valor es positivo, opuesto al oro que es negativo y deber ser llevado solo por personas muy fuertes. Cuentan los mapuches, que la luna, después de una gran disputa con el sol derramó sus lágrimas, las que de tan ardientes se convirtieron en plata. Los mapuches entonces la recogieron y la cuidaron (fig. 1).

Las mujeres usan sus joyas en ceremonias y fiestas como talismanes protectores y símbolos propiciadores de la fertilidad; las guardan envueltas en un paño en su bolsa zurrón. El nombre de las piezas que conforman el ajuar es: «trarilonko» (cintillo), «lloven nitrowe» (tocado femenino), «chaway» (aros), «traripel» (ceñidor de cuello), «tupu» y «katawe» (alfiler para la ropa), «kilkai» (collar colgante), «sükill» y «trapelakucha» (colgante pectoral, en la foto), «prentedor» (colgante pectoral de tres cadenas).

Los hombres usan la plata en los aperos de caballo y representa la sumisión de formas y contenidos huincas al linaje dominante mapuche. La «ispuela» (espuela), «istipu» (estribo) o los herrajes (riendas, cabezadas y el freno) llamadas en mapudungún «witram plata», «kafishatu» y «ketrel piriña».

Técnicas de fabricación

El retrafe usa técnicas de fundición y laminación por percusión fría o caliente.

Para la fabricación de joyas también se usaban antiguamente monedas chilenas/españolas, ya que circulaban una gran cantidad de monedas de plata, producto de la comercialización de los animales. En vez de usarlas para intercambio eran fundidas, martilladas o forjadas, transformadas en joyas para las mujeres y aperos para adornar los caballos de los hombres importantes. Aquellos que tenían atributos de poder, los ulmen y lonko, rivalizaban entre sí y –en esta competencia de prestigio– era importante el número de piezas de plata con que contaban sus mujeres.

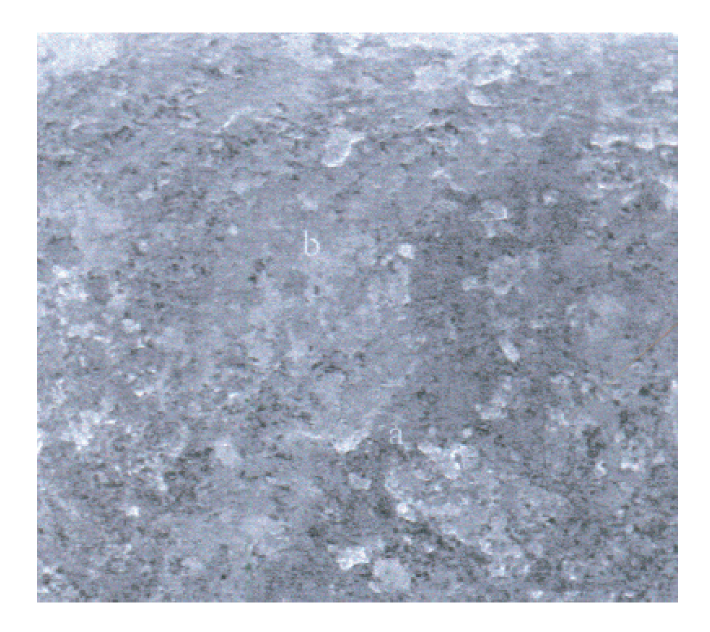
En crónicas de algunos conquistadores que acompañaron a Pedro de Valdivia y otros posteriores hablan de la gran cantidad de joyas que usaban los mapuches, especialmente de cobre y plata.

Se sabe que el pulido se realizaba con hierba de la plata o hierba del platero. Sin embargo, este tenue brillo equivale al 30% del que puede obtenerse con pulidos mecánicos avanzados. Un antecedente importante señala «que en la actualidad puede observarse que la tradición platera no es siempre respetada, viéndose entre las piezas de orfebrería un acabado brillante producto del uso de metales niquelados.» (Kangiser Gómez: 2002).

En una entrevista que me otorga Machi Canturai comenta el limpiado de la plata con el agua de patatas cocidas y el uso actual de las técnicas antiguas de fabricación, pero señala su preocupación por la conservación de las costumbres, entre ellas también la orfebrería, especialmente entre los artesanos jóvenes que prefieren usar diseños mas modernos y no mantener el diseño místico-religioso de sus antepasados.

Las joyas mapuches hoy día son consideradas un bonito adorno para la mujer chilena, por lo cual se venden mucho y los artesanos pueden vivir de su arte.

Figuras 2 y 3. Trarilonco de cadenas de plata. Resultado de la análítica MEB.



Análisis

Como antecedente a este trabajo tenemos la presentación de Johanna María Theile durante el Congreso ICOM-CC Metal 98 ICOM-CC, Draguignan mayo 1998 donde presenta el trabajo de análisis de platería colonial chilena, un ejemplo de platería mapuches un Sikel (Theile: 1998).

Posteriormente durante los años 2006-2010 se realizaron los análisis de platería mapuche del siglo XIX, perteneciente a la colección de Ana Bustamante en la Universidad de Chile. Para orientarse en la elección de las técnicas científicas adecuadas para el estudio de estas joyas se procedió a una prolija inspección ocular ayudada por una lupa simple biconvexa, un cuentahílos y una regla metálica milimetrada, y luego se

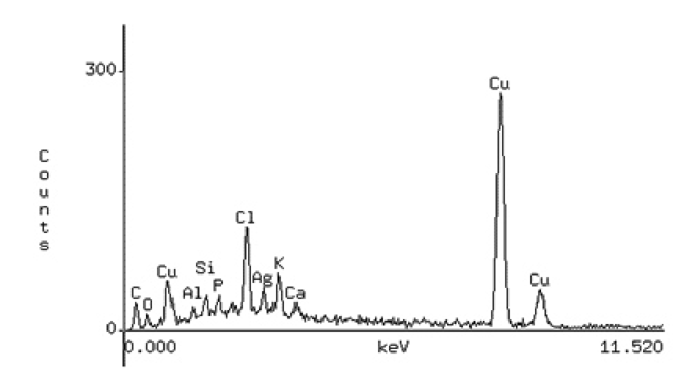
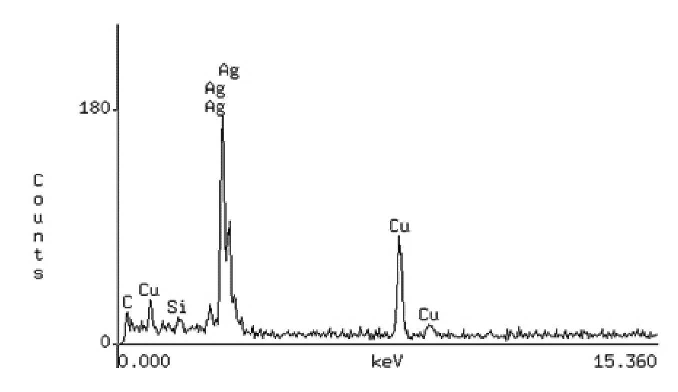


Gráfico 1. Resultado de la analítica MEB.



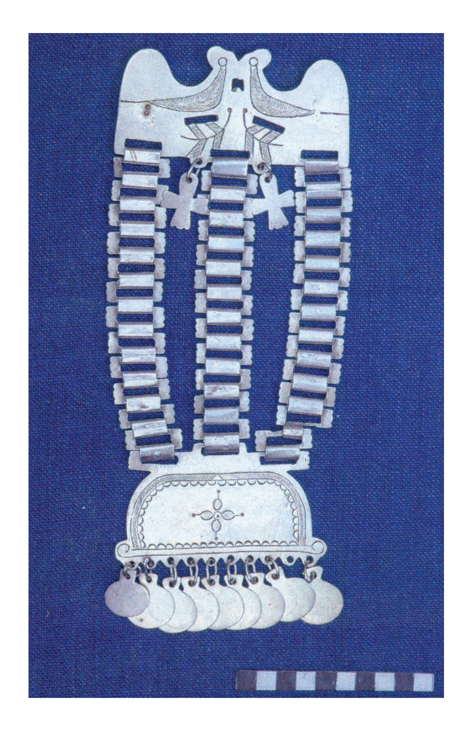
Gráfio 2. Resultado de la analítica MEB.

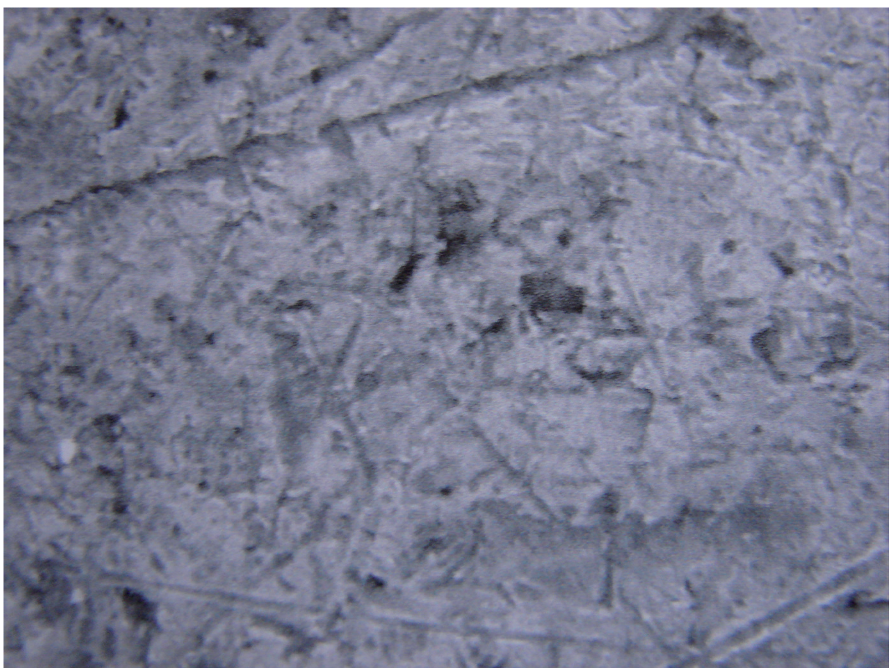
escogieron las técnicas científicas para profundizar en los análisis, basándose en dos razones poderosas para completar el estudio de estas joyas patrimoniales:

1. Los datos que nos podían proporcionar eran suficientes para satisfacer tal propósito.
2. No se requería preparar muestras y son análisis no destructivos.

Eligiendo así fluorescencia de rayos X y examen con espectrómetro dispersivo de energía de fluorescencia de rayos X (EDXRF) para obtener la estructura elemental y semi cuantitativa de la aleación metálica con que están fabricadas las piezas en estudio, de forma rápida y absolutamente inocua para las joyas. los exámenes se realizaron en la Comisión Chilena de Energía Nuclear, Centro de Estudios Nucleares «Lo Aguirre», Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X.

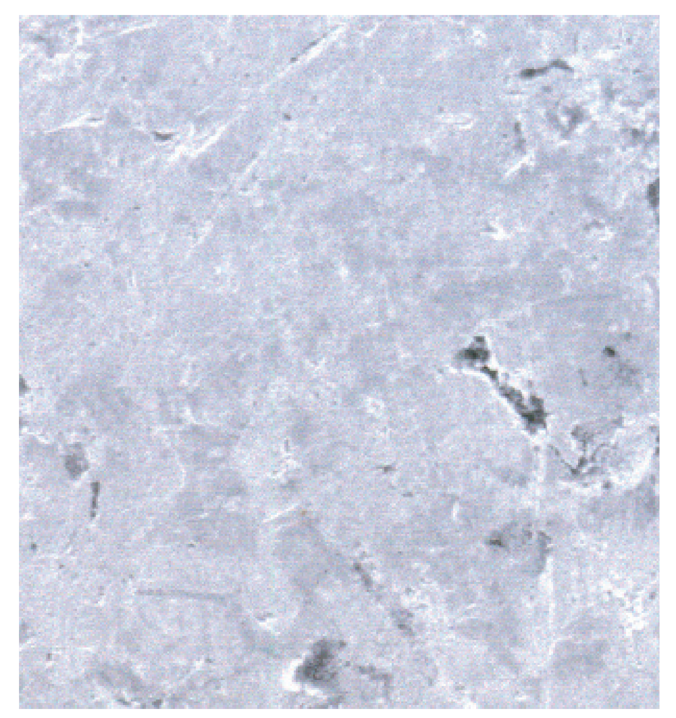
A continuación se solicitó al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, el análisis EDS (espectro de energía dispersiva) con





Figuras 4 y 5. Pectoral con aguja. Resultado de la analítica MEB.





Figuras 6 y 7. Kilkai. Resultado de la análítica MEB.

un microscopio electrónico de barrido (MEB). Este examen dio la composición elemental cualitativa y semi cuantitativa de las piezas y la topografía de la superficie de las paredes de las piezas analizadas:

Objetos analizados

1. Trarilonco de cadenas

Los trarilonco de cadenas de plata están constituidos generalmente por 30 a 36 eslabones y de sus uniones cuelgan igual cantidad de medallones por medio de un simple eslabón de plata. Los colgantes generalmente consisten en medallones llamados medallas y pueden ser lisos o decorados, con incisos lineales en los bordes y en el centro un círculo con un punto central o bien con la estrella de cuatro puntas mapuche o la representación de figuras oblongas y extraordinariamente antropomorfas.

El trarilonco de cadenas de plata se coloca en la sien uniendo sus extremos sobre la nuca por medio de un broche. Posteriormente se ha usado a la inversa, es decir el broche va sobre la frente. Además se agregan adornos de cintas de colores. Esta joya también se puede usar como pectoral.

El nuestro es un trarilonco de fines del siglo XVIII o principios del XIX.

– Elaborado en plata (870 fino).
– Peso = 295 gr. Largo= 56cms. Altura = 5,6 cm.
– Presenta pátina intacta, no hay faltantes.

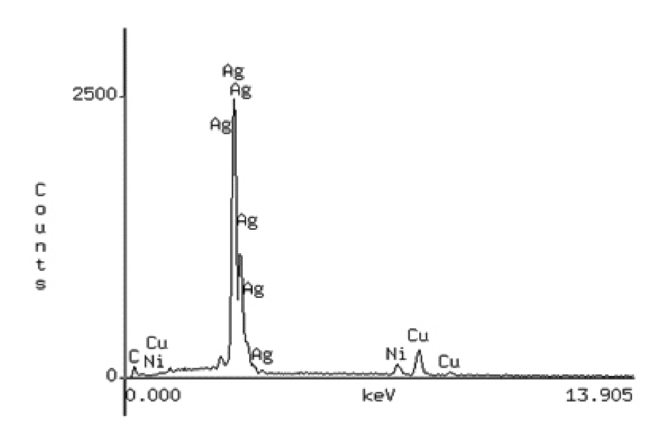


Gráfico 3. Resultado de la análítica MEB.

$4NH_4OH + Ag_2S \longrightarrow 2(Ag(NH_3))_2 + H_2S + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2$

Gráfico 4. Titriplex III.

$C_{10}H_{14}O_8Na_2 \times 2H_20$

Gráfico 5. Titriplex III.

– Hay numerosas zonas cubiertas por placas gruesas de óxido (figs. 2 y 3; gráfico 1).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) nos reveló que el trarilonco de cadenas tiene una composición mayoritariamente en plata; en las principales secciones alcanzaba hasta 86%, en otras con manchas negruzcas, bajaba la plata a 9% y apareció el cobre mayoritariamente con 73% y además había cloro, carbono, silicio, oxígeno, calcio, potasio, aluminio y fósforo. La topografía de la superficie es irregular, con áreas claras y oscuras dispuestas desordenadamente. Había zonas vacías que correspondían a burbujas producidas en el proceso de moldeo; además había pequeñas fisuras y grietas ocasionadas por el uso. Lo que más llamó la atención fue la existencia de figuras más oscuras y de aspecto dendrítico que al ser analizadas mostraron que se trataba de formaciones en cobre, lo que revela defecto en la técnica de elaboración por deficiencia de la producción de calor, lo cual podría indicar que no se alcanzó la temperatura de ebullición, necesaria para una buena mezcla entre los elementos, sólo se debió alcanzar la temperatura de fusión suficiente para lograr la licuación de los metales y su vaciamiento en moldes cerámicos, la fuente de calor sólo era un horno abierto, o fogón alimentado con leños o carbón, y la provisión de oxígeno se hacía con fuelles fabricados con vejigas de animales y accionados a mano.

Los poros observados se deben a un exceso de gases en solución por un inadecuado control de temperatura. La fecha calculada para su confección pudo haber sido fines del siglo XVIII o principios del siglo XIX, en que aún se disponía de abundancia de plata obtenida de las monedas españolas circulantes y con capacidad económica de los aborígenes para obtenerlas. Cabe hacer notar que las zonas mayormente afectadas por el óxido estaban en contacto con la piel desnuda de la frente de la usuaria: las medallas centrales ya descritas estaban en contacto con la piel del cuello; y el broche, los eslabones y medallas vecinas, estaban en contacto con la piel de la frente y de las sienes de la usuaria.

2. Sekil acucha

Antiguamente llamado maimantu, era un pectoral manufacturado con tubos hilados con fibras, las cuales se amarraban al collar o traripel o al tupu. Los tubos eran de igual largo formando cadenas de dos a tres o más corridas yuxtapuestas, unidas en el extremo inferior a una placa circular de 5 a 8 cm de diámetro, raramente trapezoidal. La superficie de la placa presentaba orificios en la parte superior para las cadenas de tubos y en la parte inferior tenía perforaciones para sujetar colgantes. Las placas podían ser lisas o grabadas, algunas con decoraciones en relieve y calados.

Variantes del sikel de placas: las formas más frecuentes tienen dos a tres corridas de placas rectangulares y paralelas, a veces unidas a una placa superior e inferior iguales a las descritas anteriormente, las cuales poseen una gran variedad de colgantes. Estas fueron de uso recurrente en el siglo XVIII y principios del siglo XIX. la nuestra es una variante del sikel en el siglo XIX tiene su placa superior e inferior unidas por cadenas de eslabones decorativos, los cuales simulan un 8 y que en su centro tienen esculpido una semiesfera, por sus extremos van unidos entre sí por eslabones simples de unión.

Nuestra pieza es un gran prendedor pectoral con aguja.

– Elaborado en plata (500–860 fino en diferentes partes).

– De fines del siglo XVIII o principios del siglo XIX
– Peso=250 gr. Largo=30 cm.
– Ancho de la placa superior=12 cm.
– Ancho de la placa inferior=10 cm.
– Presenta trescolgantes tipo medellas de confección posterior, en aleación de cobre, níquel y zinc y decoración defectuosa (figs. 4 y 5; gráfico 2).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) demuestra que el sekil acucha tenía plata en proporción del 63,78% en las zonas lisas y limpias de la placa principal. En los surcos, zonas ocupadas por material ennegrecido, se detectó plata al 1,23%; el carbono estaba presente en 38,15% ya pareció silicio, cloro, calcio, níquel, cobre y zinc, posiblemente eran el producto de depósitos de residuos ambientales. En las medallas originales se detectó plata en 50,04%, cobre en 44,28% y silicio en 5,638%. Esta pieza había sido restaurada anteriormente con tres medallas de alpaca que reemplazaban a las originales faltantes; estas tenían plata al 2,86 %, eran de cobre al 63% aliado con níquel y zinc. El aspecto de su superficie era homogéneo. Por la composición y el estudio morfológico superficial se puede suponer que la restauración es del siglo XVIII o principios del XIX.

3. Kilkai

Adorno pectoral creado en el siglo XIX. Consiste en largas cadenas de plata, formada por eslabones artísticos, unidos por eslabones lisos de enlace simple. Estas cadenas terminan en una placa en ambos extremos, las cuales poseían un orificio o ranura para dar salida a las amarras que fijaban la prenda al ropaje. Su longitud es de 40 a 60 cm. Se usa colgado al cuello, amarrado en la parte posterior o bien ambos extremos se prenden con un tupu o un cheltuwe a ambos lados del pecho, por debajo de las clavículas. Permanece en uso hasta el momento actual. Una prenda semejante, de menor longitud, llamada kilkai chapetu, se usa para juntar las trenzas en la espalda. El nuestro es un kilkai. Adorno pectoral consistente en una larga cadena con colgantes.

– Elaborado en plata de 960 de fino. Confección técnica tradicional de vaciado en molde de cerámica.
– Peso=200 gr.
– Largo=56 cm.
– Ancho=4 cm.
– Superficie brillante, sin pátina. No hay daños ni faltantes. No se intervino (figs. 6 y 7; gráfico 3).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) demuestra que es una pieza elaborada, con técnica de vaciado en molde de arcilla y laminado con golpes de martillo, técnicas antiguas. Según un platero mapuche fue confeccionada con granallas de plata (ENAMI) con fino de 999, que se rebajó a 950 para hacerla más maleable durante la elaboración. El examen microscópico reveló una composición de 96% de plata y cobre.

Restauración

Después de analizar los objetos se restauraron, ya que todos ellos presentaban corrosión como resultado del contacto con la piel humana y el sudor. Todo ellos se trataron con Titriplex III[1] ($C_{10}H_{14}O_8Na_2$ x $2H_2O$) disuelto en agua destilada y luego se lavaron con agua destilada y se secaron con secador de pelo (gráficos 4 y 5).

En una pieza se pegó una cinta adhesiva (shotsch) que dejó marcas amarillas que no salieron con el Titriplex, ya que este producto es para corrosión y no manchas. Después de varias pruebas se eliminaron las manchas amarillas del pegamento con agua destilada, lavando posteriormente el objeto en agua destilada.

Conclusión

Como conclusión podemos señalar que la calidad de la platería mapuche del siglo XVIII-XIX es muy buena. También la técnica del «reftrafe» es interesante, muy similar a técnicas usadas en la época precolombinas. Ya teníamos algunas indicios de su buena calidad debido a los análisis realizados a un sikel (Theile, 1998).

Anteriormente se había demostrado que la platería del apero huaso de la misma época presentaba una muy buena calidad. En cambio, la platería religiosa se caracterizaba por tener poca plata, solo un pequeño baño en la superficie (en general 0,5 mm) y en su interior dominaba silicio (Si) azufre (S), aluminio (Al) cobre (Cu) zinc (Zn) y fierro (Fe).

[1] El nombre químico de este compuesto es EtilenDiaminoTetraAcetico.

Bibliografía

Kangiser Gómez, María Fernanda (2002): «Conservación en platería mapuche». *Revista Conserva*, n.º 6. Viña del Mar: Museo Fonck.

Theile, Johanna M. (1998): «Analysis and restoration of Chilean silverware of the colonial period». *Metal 98 proceedings of the international conference on metals conservation (Figanieres-Draguignan, France, May 1998)*. Edición de William Mourey y Luc Robbiola. London: Maney Publishing, pp. 60.

Aproximación social del patrimonio industrial, el caso de un tranvía del Museo de Transportes Eléctricos del D. F.

Patricia Ruiz Portilla
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía ENCRyM-INAH-SEP, «Manuel del Castillo Negrete», Coyoacán, México
dpatriciaruiz@hotmail.com

María del Pilar Tapia López
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía ENCRyM- INAH-SEP, «Manuel del Castillo Negrete», Coyoacán, México

Gabriela Peñuelas
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía ENCRyM- INAH-SEP, «Manuel del Castillo Negrete», Coyoacán, México

Jannen Contreras Vargas

Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía ENCRyM- INAH-SEP, «Manuel del Castillo Negrete», Coyoacán, México

Ingrid Jiménez Cosme
Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía ENCRyM- INAH-SEP, «Manuel del Castillo Negrete», Coyoacán, México

Resumen

En los últimos años se ha puesto en valor la función del patrimonio en relación a la sociedad que lo posee, usa y, por ende, conserva. Los diferentes documentos de índole internacional han manifestado la preocupación por conservar tanto los vestigios materiales como los inmateriales de situaciones relevantes en las dinámicas sociales y culturales regionales. Sin embargo, el patrimonio industrial resulta un caso digno de analizar porque, aunque se trata de una gran variedad de bienes muebles e inmuebles implica una escala distinta en el conocimiento de la sociedad.

La restauración-conservación del patrimonio industrial suele restringirse a la intervención de objetos aislados producto de actividades industriales que actualmente conforman colecciones de museos, o la intervención o adecuación de los inmuebles para brindar nuevos usos a espacios destinados para actividades industriales –la transportación de materia prima, como el caso de los trenes, por citar un ejemplo–. Desde el Seminario Taller de Restauración de Metales de la ENCRyM se presenta una revisión en los criterios y principios de aproximación al patrimonio industrial; sin perder de vista que son producto de dinámicas sociales, económicas y tecnológicas determinadas, reflejo y testigo de la memoria social de un periodo específico. Teniendo esto en cuenta se presenta la primera parte de la metodología de acercamiento del caso de un tren de vía del Museo de Transportes Eléctricos de la Ciudad de México.

Palabras clave

Patrimonio industrial metálico, documentación, registro.

Abstract

When people think about industrial heritage, always comes to their main buildings, landscapes and cities. Mobile heritage is forgotten, in fact, there is not a characterization or classification of mobile industrial heritage. Studies and contributions about this item are scarce.

The Metals Conservation Laboratory (MCL) at the National School of Conservation Restoration and Museography, Mexico, has been concerned to introduce and sensitize conservation students about the importance of mobile industrial heritage. The MCL has done several conservation projects with different industrial heritage all of them dated between last twenty years of the XVIII century to early XX century.

The last conservation project was about the Tram 1303 from the Electric Transport Museum, Mexico City where documentation of its life history, graphic registration of its parts, and deterioration effects were raised. The conservation project does not include a restoration intervention, because time and cost were not affordable to the Museum.
Documentation is another way to preserve and transmit information to future generations about mobile industrial heritage and it is another way to underline its importance as information media about technology and society. Nowadays there are discussions about recognize mobile industrial heritage as cultural heritage so its documentation is by now the way to preserve it.

Keywords

Industrial Heritage, Mobile industrial heritage, Conservation, Registration of cultural heritage.

Antecedentes

Pensar en máquinas viejas es imaginar hierros corroídos, chatarra y objetos obsoletos, pocas veces creemos que las maquinarias de producción, herramientas, medios de transporte y todo tipo de bienes muebles industriales son bienes culturales dignos de ser conservados, «muchos Estados que integran ciertas aéreas culturales del planeta no consideran todavía el patrimonio industrial como parte del patrimonio cultural, y por ello no lo inventarían ni lo inscriben en la Lista del Patrimonio Mundial» (Gutiérrez, 2007: 42).

El patrimonio industrial es una categoría del patrimonio cultural que se asigna a los objetos que hablan de la vida industrial material e inmaterial, como pueden ser los complejos fabriles incluyendo sus muebles, los mercados, medios de transporte, herramientas, archivos, documentos orales, visuales, memoria social, entre otros; sin embargo reconocer al patrimonio industrial como objetos de nuestro patrimonio cultural ha sido y es una tarea difícil en la que se sigue trabajando desde diferentes perspectivas y disciplinas.

Dentro del área de conservación de patrimonio cultural industrial mueble, particularmente en el Seminario Taller de Restauración de Metales (STRM) de la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía (ENCRyM) se ha preocupado por introducir y sensibilizar a los alumnos acerca de la importancia de estos bienes. Han sido escasas las in-

tervenciones realizadas, por ejemplo; en el año 2007 se restauró una prensa de acuñación perteneciente a Casa de Moneda México, fechada a finales del siglo XIX. En el año 2004 se intervinieron diferentes objetos industriales productos del proceso industrial como un revolver Colt, cajas de seguridad, herramientas como base de taladro de vías, taladro de vía, entre otras. Esto habla de una preocupación por la conservación, pero también señala una necesidad de lineamientos teóricos de restauración que van de la mano de una valoración, ya que no se puede aislar al objeto de su contexto.

La formación de profesionistas en el área de la conservación del patrimonio cultural industrial mueble también requiere ser considerada, ejemplo de este esfuerzo es el que el Seminario Taller de Restauración de Metales (STRM) hace ya desde el año 2000. En un principio sólo se limitaba a considerar obra de origen industrial como parte de la colección que se intervendría en el STRM, sin embargo a partir del año 2010 se ha integrado a su currícula una serie de charlas y visitas a sitios industriales, con lo que se busca sensibilizar a los alumnos acerca de la importancia de éste patrimonio, así como se refuerza su formación en ésta área. Los resultados no han sido en vano ya que año con año son más los estudiantes egresados de la ENCRyM que están interesados y que intervienen este tipo de patrimonio.

En México aún no existe el reconocimiento de los objetos industriales como sucede en otros países de Norteamérica y Europa, probablemente una de las causas sea que se tiene como símbolo de identidad al patrimonio prehispánico que incluso cuenta con la protección y reconocimiento legal de la Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos. A la fecha no hay un documento que se preocupe por el resguardo de los bienes industriales dado que no se reconoce el valor que poseen, por ello se han desmantelado y perdido en gran cantidad.

Sin lugar a dudas los bienes arqueológicos[1] hablan de nuestras raíces pero no significa que sea la única información material histórica relevante, pues tenemos distintos periodos, con características diversas que describen los eventos históricos, avances, retrocesos y evolución social, tecnológica, económica, que también se puede abordar desde la materialidad del patrimonio industrial.

La Carta de Monterrey sobre Conservación del Patrimonio Industrial es de los pocos documentos expedidos en México que hace mención de este patrimonio, de la importancia que representa y de la escasez de su salvaguarda y estudio; entre sus líneas menciona lo siguiente:

> «El Patrimonio Industrial es una de las categorías que sufre mayor grado de abandono y desprotección, motivado por diversas razones: la escasez de normas jurídicas vinculadas a dichos bienes, la imposibilidad de la utilización de dichos bienes para los procesos productivos, la no incorporación de este tema en las políticas públicas de desarrollo económico y cultural, la carencia de visión por parte de los propietarios de los inmuebles industriales y de las autoridades para diseñar proyectos que permitan incorporar a los mismo en una nueva actividad productiva muchas veces provocadas por la rentabilidad económica, la muy incipiente valorización de este patrimonio en nuestro país, así como la falta de inventarios, registro, catálogos, y fuentes documentales sobre el mismo» (Carta de Monterrey, 2006).

Desde la visión internacional existe la Carta de Niznhy Tangil, declaratoria que habla a grandes rasgos sobre la importancia de salvaguardar, conserva y valorar a los bienes industriales; por otro lado está la resolución de Zabrze (Polonia, 2004) que da un enfoque turístico en torno a este tipo de bienes «recomienda firmemente que se utilicen las actividades turísticas de forma coherente con el fin de preservar los monumentos industriales para las generaciones actuales y futuras» (Gómez, 2009: 264). Por ello es importante tener el reconocimiento de la materialidad, su historia y características para llegar a una valoración e implementar una metodología de conservación.

Hasta hoy no existe ningún documento que hable sobre los lineamientos teóricos para su conservación-restauración; la mayoría de los escritos e investigaciones hacen énfasis en la importancia de catalogar y registrar cada uno de los objetos, esta acción permite preservar y plasmar sobre un documento la memoria de la materialidad que en corto o largo plazo des-

---

1 Art. 28. Son monumentos arqueológicos los bienes muebles e inmuebles productos de culturas anteriores al establecimiento de la hispánica en el territorio nacional, así como los restos humanos, de la flora y la fauna, relacionados con esa cultura. Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicos, Artísticos e Históricos, 1972.



Figura 1. Vista general del tranvía, 1303. Fotografía: Patricia Ruiz.

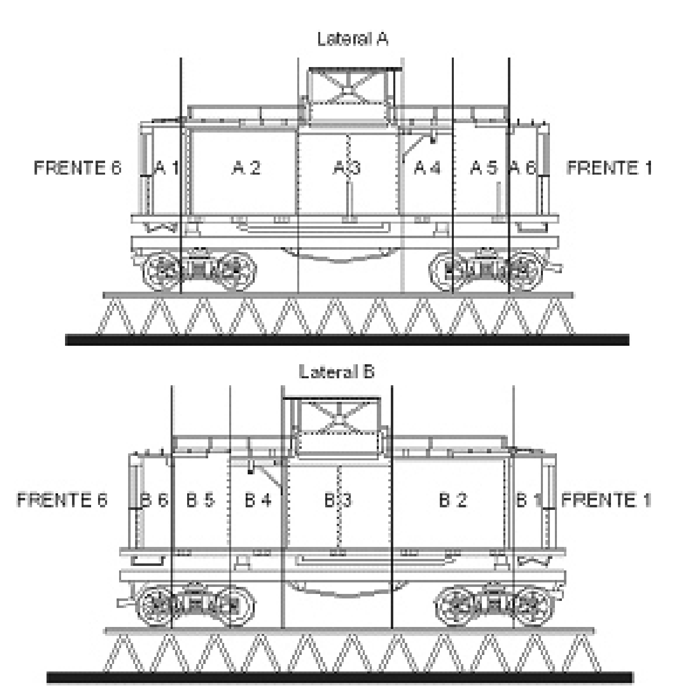


Figura 2. Esquemas con nomenclatura asignada en cada una de las caras Autor: Patricia Ruiz.

aparecerá por deterioros, y falta de una valoración y reconocimiento como patrimonio.

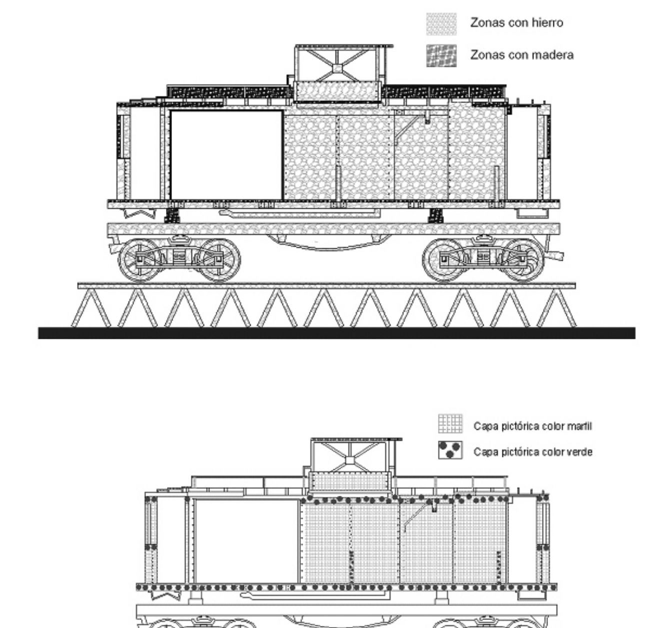
Bajo este criterio de documentar, dentro del Seminario Taller Optativo de Restauración de Metales se realizó un primer acercamiento a un bien cultural industrial mueble, donde se llevó acabo el registro gráfico y escrito del tranvía 1303 para reparación de línea elevada; pues bien el olvido promueve su deterioro y la pérdida material, de ahí la importancia de «procurar su permanencia como evidencia de un pasado cuyo conocimiento permitirá evaluar sus posibilidades sociales, culturales y su impacto en la naturaleza» (Niccolai y Morales, 2003: 52).

El registro documental se realizó con base en diferentes rubros que abracaron la identificación de partes constitutivas, alteraciones y estado material.

A continuación se presentan los puntos considerados en el registro escrito y fotográfico del tranvía 1303 para la reparación de la línea elevada. Cabe señalar que la escritura viene a ser el instrumento necesario que es capaz de perpetuar la memoria de los hechos en un ordenación cronológica (Chafón, 1996: 86).

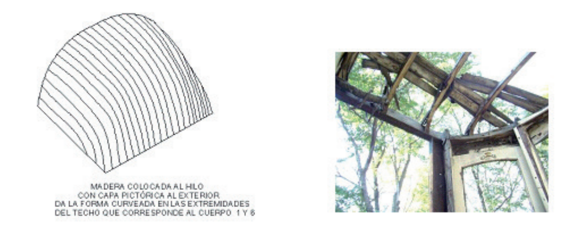
Registro del carro torre de línea elevada 1.303 (fig. 1)

- Obra: Carro torre de línea elevada 1303.
- Lugar: Museo del Transporte Eléctrico del Distrito Federal.
- Modelo: J.G. Brill.
- Procedencia: Pensylvania.



Figuras 3a y 3b. Esquema: identificación de materiales constitutivos. Autor: Patricia Ruiz. Esquema: localización de zonas con restos de capa pictórica. Autor: Patricia Ruiz.

Figura 4. Esquema: estratigrafía del piso. Autor: Patricia Ruiz.



Figuras 5a y 5b. Ejes que dan estructura al techo del cuerpo 1 y 6. Autor: Patricia Ruiz. Ejes 1 y 6. Fotografía: Patricia Ruiz.



Figuras 6a y 6b. Madera colocada al hilo sobre los ejes del cuerpo 1 y 6. Autor: Patricia Ruiz. Colocación de madera con capa pictórica en dirección perpendicular a los ejes estructurales Fotografía: Patricia Ruiz.

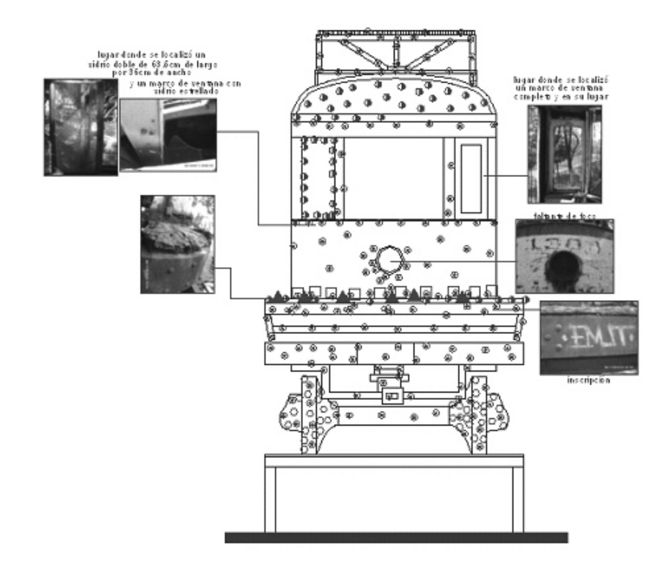


Figura 7. Esquema: estado de conservación. Autor: Patricia Ruiz.

– Época: 1900.
– Número de inventario: C780200024-0039.
– Dimensiones máximas: 9,26 m (largo) × 4,85 m (alto) × 2,45 m (ancho).

Reconocer por medio del análisis organoléptico es un paso primordial durante el registro o catalogación, dado que es una de las maneras de extraer la información que el objeto contiene, como sus cualidades, características físicas y alteraciones que son huellas de vida. A falta de conocimiento de sus partes mecánicas del tranvía, se asignó una nomenclatura y se realizaron diferentes esquemas para cada una de las caras con el objetivo de localizar la información descrita de las cualidades que la materialidad poseía en el momento.

A continuación se presenta la nomenclatura empleada y algunos de los esquemas realizados para el registro (fig. 2):

Nomenclatura:
– Caras laterales A y B.
– Cuerpo A1, A2, A3, A4, A5, A6
B1, B2, B3, B4, B5, B6.
– Frente 1.
– Frente 6.

Con base en los esquemas y la nomenclatura se realizó el registro de los materiales constitutivos; en

el caso del tranvía se distinguieron dos: el hierro y la madera que se fueron ubicando en los gráficos, así como la capa pictórica que posee en toda la superficie (figs. 3a y 3b).

La estratigrafía del piso fue la zona más compleja ya que posee varios niveles, inicia con el *truck* que tiene todo el mecanismo para el funcionamiento del tranvía, sobre él se localiza el piso con tres capas distintas: la primera es una estructura de metal que a su vez posee dos tipos de piso de madera. El diseño y distribución de los espacios tiene que ver con la funcionalidad y uso del carro y cada uno de los compartimentos como se ve reflejado en el piso (fig. 4).

En cuanto al techo cada cuerpo posee ejes metálicos curveados paralelos al ancho del carro, están realizados con un alma metálica y en cada costado (derecho-izquierdo) tiene madera unida por tornillos, sobre ésta se colocó madera al hilo (figs, 5a y 5b y figs. 6a y 6b).

Después de haber entendido la composición del carro se continuó con el registro del estado material, donde se observó que su mayor deterioro se reflejaba en la pérdida de resistencia estructural, por un lado la madera se encontraba con pérdida de resistencia, grietas, fracturas, y con deformaciones. El metal tenía corrosión de tres tipos: por placas, intergranular y



Figura 8. Escenas de la película *La Ilusión viaja en Tranvía* de Luis Buñuel, se observa el carro 1303 en funcionamiento, reparando la línea elevada que conducía a los talleres de Indianilla.

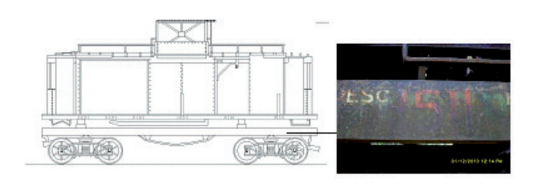


Figura 9. Esquema: localización de las diferentes inscripciones sobre la periferia del vagón, lateral A. Autor: Patricia Ruiz.

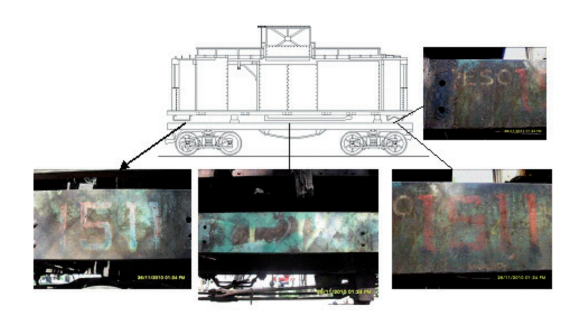


Figura 9. Esquema: localización de las diferentes inscripciones sobre la periferia del vagón, lateral B. Autor: Patricia Ruiz.

por aeración diferencial, el mayor causante de estos efectos se debe a la intemperie. La información igualmente se bajó a esquemas para su ubicación (fig. 7).

Otros de los puntos relevantes del registro fue la localización de las huellas o marcas, pues bien, hablan del uso-función y de la historia de vida, gran parte de las marcas registradas están muy erosionadas y en corto tiempo desaparecerán, pero con el trabajo realizado ya se respaldó la información. Por ejemplo, el número 1.303, que es propio y único de este tranvía, actualmente se localiza erosionado por la intemperie; gracias a esa marca se pudo localizar al tranvía en la película de Luis Buñuel *La Ilusión viaja en tranvía* en donde se observa en movimiento y en su función original reparando la línea elevada. Las marcas son importantes precisamente porque hablan de la historia, son huellas de vida que ayudan a entender e ir contextualizando al objeto (figs. 8, 9 y 10).

Conclusiones

Los registros realizados desde la visión de la conservación tienen grandes ventajas porque el enfoque se inicia con la materialidad; es la prioridad reconocer el material y observar cada una de las caras para extraer la información que conserva, se identifican los materiales, las marcas de reparaciones, uso, deterioro, así como los restos de aquellos materiales degradados que en algún momento formaron parte del bien cultural. La restauración es una disciplina que no sólo permite la pervivencia del objeto a través de la intervención directa en la materia, otra de la formas de pasar la información a futuras generaciones es precisamente por medio del registro, pues queda susten-

tado en un documento la existencia de la obra. Para los bienes industriales muebles a la fecha es la mayor aportación que se realiza para su conservación, ya que existen discusiones teóricas para su reconocimiento, y mientras se concretiza los lineamientos ésta es la mejor manera de conservar a estos objetos.

Bibliografía

Caballero Zoreda, Luis (2006): «Arqueología de la arquitectura. Conocimiento y restauración». *Actas del Congreso internacional de restauración Restaurar la memoria: Arqueología, Arte y Restauración (Valladolid, 12-14 de noviembre de 2006)*. Edición de Javier Rivera Blanco. Salamanca: Diputación de Valladolid, Junta de Castilla y León, pp. 161-179.

Chafón, Carlos (1996): *Fundamentos teóricos de la restauración*. México: Facultad de Arquitectura, UNAM.

Diario Oficial de la Federación (1975): *Ley Federal sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticos e Históricos* (en línea). Disponible en: <http://sic.conaculta.gob.mx/documentos/554.pdf>. (Consulta: junio de 2011).

Gómez, L., y Peregrina, A. (2009): *Documentos Internacionales de Conservación y Restauración*. México: INAH-CONACULTA.

Gutiérrez, Cecilia (ed.) (2007): *La revolución industrial y su patrimonio*. Coloquio del seminario de estudio y conservación del patrimonio cultural (México City, 2004). México, D. F.: UNAM, Instituto de Investigaciones Estéticas.

ICOMOS (2006): *Carta de Monterrey sobre conservación del Patrimonio Industrial* (en línea). XXVI Symposium internacional de conservación del patrimonio monumental (Monterrey, Nuevo León, 15 - 18 de noviembre de 2006). Disponible en: <http://www.ticcihmexico.org/4cartamonterrey.pdf>. (Consulta: junio de 2011).

Litvak, J., y Rodríguez, M. A. (2003): «Problemas y perspectivas de la arqueología industrial en México». *La cultura industrial Mexicana*, *primer encuentro nacional de arqueología industrial*. Edición de Sergio Niccolai y Humberto Morales Moreno. México: BUAP.

TICCIH (2003): *Carta de Niznhy Tangil* (en línea). Disponible en: <http://international.icomos.org/18thapril/2006/nizhny-tagil-charter-sp.pdf>. (Consulta: junio de 2011).

Aluminio. Duraluminio: patologías y posibles tratamientos de estabilización y restauración

Ignacio César Sanz
Kerkide S.L.
kerkide@hotmail.com

Resumen

«El aluminio, ese gran desconocido», esta frase que bien podría ser el título de un documental, de una broma o de un reclamo publicitario, resume en sí misma, una gran realidad para nosotros, los restauradores de metales. Si bien industrialmente, desde principios del siglo xx, se trabaja, se obtiene, se alea, se manufactura,… con gran conocimiento, con técnicas depuradas, es una gran realidad que en nuestro campo, la conservación y restauración, es un verdadero «forastero». Este desconocimiento se da, en parte por ser un material «nuevo», en parte porque la restauración del patrimonio industrial, es un campo muy nuevo, con un horizonte muy amplio y casi todo, por explorar.

En nuestro caso concreto, el estado de conservación de la aeronave es delicado, sobre todo, teniendo en cuenta la acción de la humedad y el ataque salino al sistema estructural, y a la zona de la canoa, llegando a niveles de corrosión activa elevados. Los tratamientos necesarios, a nivel químico, han de ser de inhibición y detención de la corrosión para, posteriormente, atacar los problemas estructurales mediante la colocación de elementos de aluminio abrazando las zonas con deterioro (sándwich) sujetos entre sí por un remachado aeronáutico.

Palabras clave

Aluminio, duraluminio, aleaciones, polarización catódica, decloración, lixiviación.

Abstract

«Aluminium, the great unknown», this phrase might well be the title of a documentary, a joke or a publicity gimmick, summarizes in itself, a reality for us, the restorers of metals. While industrially from the early twentieth century, work is obtained, it is alloyed, it is made, ... with great knowledge, refined techniques, it is a reality that in our field, conservation and restoration, is a true «stranger». This ignorance is given, in part because it is a material «new» in part because the restoration of Industrial Heritage, is a very new field, with a very wide horizon, and almost all, to explore.

In our case, the conservation status of the aircraft is delicate, especially taking into account the action of moisture and salt attack the structural system, and the area of the canoe, reaching high levels of active corrosion.

Necessary treatments, a chemical level, must be of inhibition and arrest corrosion to later attack the struc tural problems by placing aluminum elements embracing the areas of impairment (sandwich) subjects together by a riveted aircraft.

Keywords

Aluminium, duralumin alloys, cathodic polarization, dechlorination leaching.

Introducción

Son, sin lugar a dudas, los siglos XIX y XX, los encargados en suministrar el mayor número de piezas mecánicas y maquinaria, que conforma el patrimonio industrial de los países desarrollados y en proceso de desarrollo. Tras la revolución industrial se aporta la técnica, los materiales y la preparación adecuada para la construcción y desarrollo de estas máquinas. Más concretamente, el mundo de la aviación, actualmente uno de los sectores más pujantes en el desarrollo industrial, comienza su andadura, con vuelo a motor, en 1901 y se puede decir que es hacia el 1910, cuando se producen «industrialmente» aeronaves. Por lo tanto, la restauración de estos aparatos se centran en el patrimonio del siglo XX.

Equipo multidisciplinar

Como se puede adivinar, el equipo de profesionales que deben participar en la restauración de aeronaves, ha de ser un equipo multidisciplinar de facto. Se contará con la participación de:

1. Ingenieros aeronáuticos.
2. Técnicos en restauración.
3. Mecánicos titulados.
4. Químicos y/o ingenieros industriales.
5. Otro personal auxiliar: técnicos en manejo de grúas, historiadores, otro personal laboral, personal de seguridad, laboratorios de análisis metalúrgicos, laboratorios de análisis de materiales (pinturas, cuero, madera, baquelita, resinas, etc.), equipos de apoyo informático, equipo de fotografía digital e infografía, manipuladores de maquinaria pesada y semipesada, etc.

De este grupo heterogéneo se tiene que conseguir un equipo de trabajo, coordinado, profesional, eficaz, seguro, responsable y, apuesto que será lo más fácil, con una alta motivación.

Materiales

Como también se adivina, el acometer un trabajo de restauración integral de un bien histórico-cultural de la importancia de un avión, tan emblemático como el Dornier DO-24, son muchos los materiales diversos presentes en la aeronave, entre los que destacan aleaciones de aluminio, duraluminio, acero, hierro, cobre, zinc, madera, baquelita, resina fenólica, gomaespuma, telas, pinturas, polímeros plásticos, metacrilato, vidrio...

Debido a ello, para afrontar los trabajos de restauración, se intentará y se promoverá el tener una formación e información lo más completa posible y afrontarlos con las mayores garantías.

Centrándonos en el motivo de este congreso, debemos hablar del material metálico de mayor presencia en una aeronave:

El aluminio, este es sin duda, nuestro gran protagonista.

El aluminio es un elemento químico, de símbolo Al y número atómico 13. Se trata de un metal no ferromagnético. Es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. En estado natural se encuentra en muchos silicatos (feldespatos, plagioclasas y micas). Como metal se extrae únicamente del mineral conocido con el nombre de bauxita, por transformación primero en alúmina mediante el proceso Bayer y a continuación en aluminio metálico mediante electrólisis.

Este metal posee una combinación de propiedades que lo hacen muy útil en ingeniería mecánica, tales como su baja densidad (2.700 kg/m^3) y su alta resistencia a la corrosión. Mediante aleaciones adecuadas se puede aumentar sensiblemente su resistencia mecánica (hasta los 690 MPa). Es buen conductor de la electricidad y del calor, se mecaniza con facilidad y es relativamente barato. Por todo ello es, desde mediados del siglo XX, el metal que más se utiliza después del acero.

Después del devenir histórico y las mejoras de los procesos de obtención, los precios bajaron continuamente hasta colapsarse en 1889 tras descubrirse un método sencillo de extracción del metal aluminio. La invención de la dinamo por Siemens en 1866 proporcionó la técnica adecuada para producir la electrólisis del aluminio. La invención del proceso Hall-Héroult en 1886 (patentado independientemente por Héroult en Francia y Hall en EE.UU.) abarató el proceso de extracción del aluminio a partir del mineral, lo que permitió, junto con el proceso Bayer (inventado al año siguiente, y que permite la obtención de óxido de aluminio puro a partir de la bauxita), que se extendiera su uso hasta hacerse común en multitud de aplicaciones. Sus aplicaciones industriales son relativamente recientes, produciéndose a escala industrial desde finales del siglo XIX. Ello posibilitó que el aluminio pasara a ser un metal común y familiar.

La producción mundial alcanzó las 6.700 toneladas hacia 1900, 700.000 en 1939 y en 1943 llegó a los 2.000.000 tm debido al impulso de la II Guerra Mundial. Desde entonces la producción se ha disparado hasta superar la de todos los demás metales no férreos.

Actualmente el proceso ordinario de obtención del metal consta de dos etapas, la obtención de alúmina por el proceso Bayer a partir de la bauxita, y posterior electrólisis del óxido para obtener el aluminio.

El reciclado del metal a partir de la chatarra, material viejo o deshechos era una práctica conocida desde principios del siglo XX. Sin embargo, es a partir de los años 1960 cuando se generaliza.

Características

Características físicas

Entre las características físicas del aluminio destacan las siguientes:

- Es un metal ligero, cuya densidad es de 2.700 kg/m^3 (2,7 veces la densidad del agua), un tercio de la del acero.
- Tiene un punto de fusión bajo: 660° C (933º K).
- El peso atómico del aluminio es de 26,9815 u.
- Es de color blanco brillante, con buenas propiedades ópticas y un alto poder de reflexión de radiaciones luminosas y térmicas.
- Tiene una elevada conductividad eléctrica comprendida entre 34 y 38 $m/(\Omega\ mm^2)$ y una elevada conductividad térmica (80 a 230 W/(m•K)).
- Resistente a la corrosión, a los productos químicos, a la intemperie y al agua de mar, gracias a la capa de Al_2O_3 formada.
- Abundante en la naturaleza. Es el tercer elemento más común en la corteza terrestre, tras el oxígeno y el silicio.
- Su producción metalúrgica a partir de minerales es muy costosa y requiere gran cantidad de energía eléctrica.
- Material barato y fácil de reciclar.

Características mecánicas

Entre las características mecánicas del aluminio destacan las siguientes:

- De fácil mecanizado debido a su baja dureza.
- Muy maleable, permite la producción de láminas muy delgadas.
- Bastante dúctil, permite la fabricación de cables eléctricos.
- Material blando (Escala de Mohs: 2-3). Límite de resistencia en tracción: 160-200 N/mm^2 [160-200

MPa] en estado puro, en estado aleado el rango es de 1.400-6.000 N/mm². El duraluminio fue la primera aleación de aluminio endurecida que se conoció, lo que permitió su uso en aplicaciones estructurales.
- Para su uso como material estructural se necesita alearlo con otros metales para mejorar las propiedades mecánicas, así como aplicarle tratamientos térmicos.
- Permite la fabricación de piezas por fundición, forja y extrusión.
- Material soldable, con ciertas puntualizaciones.
- Con CO_2 absorbe el doble de un impacto. Material barato y fácil de reciclar.

Características químicas

- Debido a su elevado estado de oxidación se forma rápidamente al aire una fina capa superficial de óxido de aluminio (Alúmina Al_2O_3) impermeable y adherente que detiene el proceso de oxidación, lo que le proporciona resistencia a la corrosión y durabilidad. Esta capa protectora, de color gris mate, puede ser ampliada por electrólisis en presencia de oxalatos. Ciertas aleaciones de alta dureza presentan problemas graves de corrosión intercristalina.
- El aluminio tiene características anfóteras. Esto significa que se disuelve tanto en ácidos (formando sales de aluminio), como en bases fuertes (formando aluminatos con el anión $[Al(OH)_4]^-$) liberando hidrógeno.
- La capa de óxido formada sobre el aluminio se puede disolver en ácido cítrico formando citrato de aluminio.
- El principal y casi único estado de oxidación del aluminio es +III, como es de esperarse por sus tres electrones en la capa de valencia.
- El aluminio reacciona con facilidad con HCl, NaOH, ácido perclórico, pero en general resiste la corrosión debido al óxido. Sin embargo, cuando hay iones Cu^{2+} y Cl^- su pasivación desaparece y es muy reactivo.
- Los alquilaluminios, usados en la polimerización del etileno, son tan reactivos que destruyen el tejido humano y producen reacciones exotérmicas violentas al contacto del aire y del agua.
- El óxido de aluminio es tan estable que se utiliza para obtener otros metales a partir de sus óxidos (cromo, manganeso, etc.) por procesos aluminotérmicos.

Aleaciones

Desde el punto de vista físico, el aluminio puro posee una resistencia muy baja a la tracción y una dureza escasa. En cambio, unido en aleación con otros elementos, el aluminio adquiere características mecánicas muy superiores. La primera aleación de aluminio que mejoraba su dureza fue el duraluminio y existen actualmente centenares de aleaciones diferentes. El duraluminio es una aleación de aluminio con cobre (Cu) (3-5%) y pequeñas cantidades de magnesio (Mg) (0,5-2%), manganeso (Mn) (0,25-1%) y zinc (Zn) (3,5-5%).

Son también importantes los diversos tipos de aleaciones llamadas anticorodal, a base de aluminio (Al) y pequeños aportes de magnesio (Mg) y silicio (Si). Pero que pueden contener a veces manganeso (Mn), titanio (Ti) y cromo (Cr). A estas aleaciones se las conoce con el nombre de *avional, duralinox, silumin, hidronalio, peraluman*, etc.

Como hay distintas composiciones de aluminio en el mercado, es importante considerar las propiedades que éstas presentan, pues, en la industria de la manufactura, unas son más favorables que otras. Piensen que aluminio es el papel de cocina, las latas de refrescos, la carpintería del IPCE, el bloque motor de un Formula 1, la estructura alar del trasbordador espacial Atlantis…

Aportaciones de los elementos aleantes

Los principales elementos aleantes del aluminio son los siguientes y se enumeran las ventajas que proporcionan:

- Cromo (Cr). Aumenta la resistencia mecánica cuando está combinado con otros elementos Cu, Mn, Mg.
- Cobre (Cu). Incrementa las propiedades mecánicas, pero reduce la resistencia a la corrosión.
- Hierro (Fe). Incrementa la resistencia mecánica.
- Magnesio (Mg). Tiene alta resistencia tras el conformado en frío.
- Manganeso (Mn). Incrementa las propiedades mecánicas y reduce la calidad de embutición.

- Silicio (Si). Combinado con magnesio (Mg), tiene mayor resistencia mecánica.
- Titanio (Ti). Aumenta la resistencia mecánica.
- Zinc (Zn). Reduce la resistencia a la corrosión.

Tipos de aleaciones normalizadas

Las aleaciones de aluminio forjado se dividen en dos grandes grupos, las que no reciben tratamiento térmico y las que reciben tratamiento térmico.

Aleaciones de aluminio forjado sin tratamiento térmico

Las aleaciones que no reciben tratamiento térmico solamente pueden ser trabajadas en frío para aumentar su resistencia. Hay tres grupos principales de estas aleaciones según la norma AISI-SAE que son los siguientes:

- Aleaciones 1xxx. Son aleaciones de aluminio técnicamente puro, al 99,9% siendo sus principales impurezas el hierro y el silicio como elemento aleante. Se les aporta un 0,12% de cobre para aumentar su resistencia. Tienen una resistencia aproximada de 90 MPa. Se utilizan principalmente par trabajos de laminados en frío.
- Aleaciones 3xxx. El elemento aleante principal de este grupo de aleaciones es el manganeso (Mn) que está presente en un 1,2% y tiene como objetivo reforzar al aluminio. Tienen una resistencia aproximada de 16 kpsi (110 MPa) en condiciones de recocido. Se utilizan en componentes que exijan buena mecanibilidad.
- Aleaciones 5xxx. En este grupo de aleaciones es el magnesio el principal componente aleante su aporte varía del 2 al 5%. Esta aleación se utiliza para conseguir reforzamiento en solución sólida. Tiene una resistencia aproximada de 28 kpsi (193 MPa) en condiciones de recocido.

Aleaciones de aluminio forjado con tratamiento térmico

Algunas aleaciones pueden reforzarse mediante tratamiento térmico en un proceso de precipitación. El nivel de tratamiento térmico de una aleación se representa mediante la letra T seguida de un número, por ejemplo: T5, T6. Hay tres grupos principales de este tipo de aleaciones:

- Aleaciones 2xxx: El principal aleante de este grupo de aleaciones es el cobre (Cu), aunque también contienen magnesio Mg. Estas aleaciones con un tratamiento T6 tiene una resistencia a la tracción aproximada de 64 kpsi (442 MPa) y se utiliza en la fabricación de estructuras de aviones. Algunas de estas aleaciones se denominan duraluminio.
- Aleaciones 6xxx. Los principales elementos aleantes de este grupo son magnesio y silicio. Con unas condiciones de tratamiento térmico T6 alcanza una resistencia a la tracción de 42 kpsi (290 MPa) y es utilizada para perfiles y estructuras en general (Aluminio 6061: estructuras aeronáuticas).
- Aleaciones 7xxx. Los principales aleantes de este grupo de aleaciones son cinc, magnesio y cobre. Con un tratamiento T6 tiene una resistencia a la tracción aproximada de 73 kpsi (504 MPa) y se utiliza para fabricar estructuras de aviones.

Los métodos industriales de obtención de piezas de aluminio son muy variados:

1. Por extrusión (siempre unido este método, no debe olvidarse, a tratamientos de acabado y el temple de la perfilería).
2. Mediante métodos de fundición de piezas (molde de arena, molde metálico, por presión o inyección, etc.).
3. Por mecanizado, utilizando herramientas de corte y talla de acero rápido (HSS), metal duro (carburos metálicos) (widia), diamante, incluso mecanizado por electroerosión.

Los métodos de unión entre planchas y piezas son tres:

1. Soldadura: Los procedimientos de soldadura en aluminio pueden ser con arco eléctrico, bajo atmósfera inerte que puede ser argón, helio, por puntos o por fricción.
   Hay dos técnicas de soldadura al arco: la soldadura al arco bajo atmósfera inerte con electrodo refractario o procedimiento TIG (Tungsten Inert Gas), y la soldadura al arco bajo atmósfera inerte con electrodo consumible o procedimiento MIG (Metal Inert Gas).

2. Doblado o engatillado.
3. La tercera, que es la más interesante para nosotros, el remachado. La forma tradicional de unión entre planchas y estructuras en aviación, como comúnmente se sabe, es por medio de elementos o piezas de unión llamadas remaches. Actualmente se encuentra vigente y es, por los excelentes resultados que da en cuanto a flexibilidad de la unión, evitando uniones y estructuras rígidas que pueden provocar roturas y alta fatiga en el material.

Los tratamientos protectores superficiales de planchas y piezas son: el anodizado, anodizado duro y la aplicación de pinturas.

– Anodizado. El Aluminio, después de su obtención industrial, para protegerse de la acción de los agentes atmosféricos, forma por sí solo, una delgada película de óxido de aluminio; esta capa de Al2O3, tiene un espesor más o menos regular del orden de 0,01 micras sobre la superficie de metal que le confiere unas mínimas propiedades de inhibición y anticorrosión.
Existe un proceso químico electrolítico llamado anodizado que permite obtener de manera artificial películas de óxido de mucho más espesor y con mejores características de protección que las capas naturales.
El proceso de anodizado llevado a cabo en un medio sulfúrico produce la oxidación del material desde la superficie hacia el interior, aumentando la capa de óxido de aluminio, con propiedades excelentes por resistencia a los agentes químicos, dureza, baja conductividad eléctrica y estructura molecular porosa, esta última junto con las anteriores, que permite darle una excelente terminación, que es un valor determinante a la hora de elegir un medio de protección para este elemento.
Las ventajas que tiene el anodizado son:

1. La capa superficial de anodizado es más duradera que la capas obtenidas por pintura.
2. El anodizado no puede ser pelado porque forma parte del metal base.
3. El anodizado le da al aluminio una apariencia decorativa muy grande al permitir colorearlo en los colores que se desee.
4. El anodizado no es afectado por la luz solar y por tanto no se deteriora.
5. Los anodizados más comerciales son los que se utilizan coloreados por motivos decorativos. Se emplean diversas técnicas de coloración tanto orgánicas como inorgánicas.

– Anodizado duro. Cuando se requiere mejorar de forma sensible la superficie protectora de las piezas se procede a un denominado anodizado duro que es un tipo de anodizado donde se pueden obtener capas de alrededor de 150 micras, según el proceso y la aleación. La dureza de estas capas es comparable a la del cromo-duro, su resistencia a la abrasión y al frotamiento es considerable.

Las propiedades del anodizado duro son:

1. Resistencia a la abrasión: lo que permite que tenga una resistencia al desgaste superficial superior a muchos tipos de acero.
2. Resistencia eléctrica. La alúmina es un aislante eléctrico de calidad excelente, superior a la de la porcelana.
3. Resistencia química. La capa anódica protege eficazmente el metal base contra la acción de numerosos medios agresivos.
4. Porosidad secundaria o apertura más o menos acusada en la entrada de los poros debido al efecto de disolución del baño.

Es muy importante a la hora de seleccionar el material para un anodizado duro, verificar la pieza que se vaya a mecanizar y seleccionar la aleación también en función de sus características y resistencia mecánica.

– Pintura. El proceso de pintura de protección que se da al aluminio es conocido con el nombre de lacado y consiste en la aplicación de un revestimiento orgánico o pintura sobre la superficie del aluminio. Existen diferentes sistemas de lacado para el aluminio.
El lacado, que se aplica a los perfiles de aluminio, consiste en la aplicación electrostática de una pintura en polvo a la superficie del aluminio. Las pinturas más utilizadas son las de tipo poliéster por sus características de la alta resistencia que ofrecen a la luz y a la corrosión.
Los objetivos del lacado son: mejorar el aspecto estético y las propiedades físicas del aluminio.
El proceso de lacado, puede dividirse en tres partes:



Figura 1. Corrosión.

1. Limpieza de las piezas.
2. Imprimación de pintura.
3. Polimerizado.

Corrosión del aluminio

El aluminio metálico se recubre espontáneamente de una delgada capa de óxido que evita su corrosión. Sin embargo, esta capa desaparece en presencia de ácidos, particularmente del perclórico y clorhídrico; asimismo, en soluciones muy alcalinas de hidróxido potásico (KOH) o hidróxido sódico (NaOH) ocurre una enérgica reacción. La presencia de CuCl2 o CuBr2 también destruye el óxido y hace que el aluminio se disuelva enérgicamente en agua. Con mercurio y sales de éste, el aluminio reacciona si está limpio formando una amalgama que impide su pasivación. Reacciona también enérgicamente en frío con bromo y en caliente con muchas sustancias, dependiendo de la temperatura, reduciendo a casi cualquier óxido (proceso termita). Es atacado por los haloalcanos. Las reacciones del aluminio a menudo van acompañadas de emisión de luz.

No obstante, las aleaciones de aluminio se comportan bastante peor a corrosión que el aluminio puro, especialmente si llevan tratamientos de recocido, con los que presentan problemas graves de corrosión intercristalina y bajo tensiones debido a la microestructura que presentan en estos estados (fig. 1).

Restauración de aleaciones de aluminio y duraluminio

Como bien se ha podido comprobar, tristemente, no existe gran cantidad de publicaciones y artículos sobre la restauración integral de aparatos de aviación y por ende, sobre la restauración de aleaciones de aluminio. No existen en parte, porque la industria aeronáutica no recurre a tratamientos químicos o, de restauración, simplemente, tratan de solventar problemas prácticos mediante la colocación de refuerzos o la sustitución de las piezas afectadas. Además, por la experiencia recogida en estos meses, existen una serie de limitaciones ante trabajos sobre el aluminio aeronáutico, por ejemplo, la dificultad para realizar soldaduras metálicas, la dificultad de eliminar las corrosiones, etc. Por ello, este trabajo de restauración ha de nutrirse de lo mejor que pueda dar el campo de la restauración y, lo mejor que nos pueda dar la industria aeronáutica.

Concluiremos en que la restauración de aluminio en piezas similares, se realiza en dos estratos diferentes: el tratamiento químico del aluminio y el tratamiento mecánico o estructural.

Existen varios testimonios, generalmente sobre aviones que han caído en ríos, fiordos, etc. es decir, en casos muy particulares y especialmente trágicos. En nuestro caso, mucho menos extremo, si que tenemos puntos de corrosión muy definidos con la aparición de oxido de aluminio blanquecino y la aparición de escamación o laminación del metal.

Como tratamiento químico general frente a elementos de aluminio se deben abordar los siguientes pasos:

1. Limpieza previa. Se deben emplear diversos métodos mecánicos para quitar la suciedad, las concreciones sueltas y los productos de la corrosión antes de comenzar el tratamiento.
2. Tratamientos preparatorios. Se puede someter las piezas, a ser posible exentas, a inmersiones en soluciones de ácido cítrico tamponizadas o estabilizadas a un pH de 5,4 con hidróxido de sodio. Esto está diseñado para eliminar las concreciones y los productos de corrosión inestable, tal vez por contener restos de hierro. Si existen trazas de hierro, los cloruros superficiales también se extraerán en este momento.
3. Eliminación de concreciones de hierro utilizando la polarización catódica. El relajamiento y la eliminación de concreciones en las partes de hierro es nuestro objetivo. Esto suele ser facilitado por la agitación y la generación controlada de burbujas de hidrógeno en el metal- interfaz de concreción.
   Como se ha establecido, los componentes de hierro de cualquier objeto compuesto se tratan en primer lugar, antes que la de la aleación de aluminio. Una solución básica es elegida para el tratamiento. De esta manera, los fallos del potencial catódico se traducirán sólo en la formación de una película de óxido pasivo en la superficie de la aleación de aluminio y así se protegen. Un buen producto puede ser el metasilicato de sodio, por ser un eficaz inhibidor de la corrosión en el aluminio. Una concentración de 0,04 M fue seleccionada por ser la concentración más eficaz para la protección de una superficie de aluminio corroído.
4. La eliminación de los silicatos de las superficies metálicas. Esto generalmente se realiza sumergiendo el objeto en el agua del grifo utilizando una protección catódica y la vigilancia del agua para controlar el aumento del pH. Esta etapa se puede repetir tantas veces como se considere necesario, hasta que se desprende que el pH no está siendo alterado por la disolución de las especies de silicato.
5. Decloración del objeto utilizando la polarización catódica. Se propone que la polarización catódica controlada en un potencial constante para extraer rápidamente cloruros contenidos en las aleaciones de aluminio.
   Esto permite la extracción de iones de cloruro de lo profundo de los materiales. La eficiencia de este proceso puede ser aumentada por el ajuste cuidadoso del potencial catódico. Sin embargo, como se describió anteriormente, estos valores se ven limitados por la sensibilidad de las aleaciones de aluminio a la corrosión catódica.
   El riesgo de fragilización por hidrógeno está siempre presente. Para evitar este contratiempo, el tratamiento ha de llevarse a cabo a un potencial ligeramente menos negativo que el límite teórico.
   El tratamiento se realiza en una solución de ácido cítrico tamponizada al 5,4 de pH con hi-

dróxido de sodio. Es importante en este etapa para controlar las concentraciones de iones cloruro y debe ser utilizada agua desionizada.

6. Citrato de descontaminación. La eliminación de las especies de citrato por inmersión del objeto en el agua del grifo se lleva a cabo mientras el objeto está protegido catódicamente. Una vez más, este paso puede repetirse cuantas veces se considere necesario.
7. Tratamientos finales. Se deben realizar trabajos mecánicos finales y la aplicación de una pintura protectora para cumplir con los requisitos de las normas de conservación.

Si tenemos en cuenta que la corrosión del aluminio tiene una naturaleza reactiva normalmente enmascarada por la película de óxido protectora que se forma fácilmente en el aire húmedo y hace que el metal sea cinéticamente estable. La reactividad de los metales y el carácter del oxido ayuda a retrasar la primera producción comercial de aluminio hasta 1886. La adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación puede aumentar la resistencia mecánica del metal, mientras que tiene un efecto insignificante en la densidad. Por ejemplo, una adición de cobre al 4% aumenta la capacidad de carga de estrés del aluminio en un 85%. Debido a la resistencia mecánica y un peso ligero se aumentaron las aleaciones como cobre, duraluminio (3-5% magnesio 0,3-0,6% y el 0,4-1,0% de manganeso) se han utilizado en la aviación industrial. El metal más utilizado en el mar en el hidroavión Atlantis tenía la composición de 92,8% de aluminio, cobre 4,12%, 0,44% de magnesio, 0,31% de hierro, 0,77% de manganeso y 0,33% de plomo y por tanto, entra en el rango del duraluminio.

Aunque la adición de cobre aumenta la resistencia del aluminio, se reduce drásticamente la resistencia a la corrosión del metal frente al agua del mar. Sin una capa de protección, tales aleaciones sufren graves picaduras, por ejemplo: la perforación de una placa de 6,4 mm se completa en algunos años. El cobre tiene una solubilidad limitada en el aluminio (2wt%) y encima, cuando la aleación de los metales se enfría rápidamente, el cobre no queda distribuido uniformemente en la red metálica del aluminio. Si el endurecimiento por precipitación se produce (aumento de la dureza de los metales debido a la precipitación de entre el 2CuAl en fase metálica), las áreas alrededor de los bordes de los granos se agotan en el cobre y, por tanto, estas zonas son más anódicas (más reactivas) que el resto de los granos, favoreciendo la corrosión puntual en los bordes de estos granos de aluminio. En estas condiciones, el metal está sujeto a la corrosión intergranular. El análisis metalográfico de las secciones de pulido del flotador del Atlantis presentó una red de $CuAl_2$ con una pequeña cantidad de corrosión granular. En ausencia de factores que afecten al metal más reactivo, tendrá un potencial de corrosión más negativo (tabla 1). La diferencia de 100 mV en los valores de E_{corr} de aluminio puro con el cobre y el aluminio con un 2% en solución sólida es bastante grande y puede conducir a las velocidades de corrosión muy diferentes en las distintas fases en una plancha de metal.

Tabla 1

Solución sólida o E_{corr} constituyente, el potencial de corrosión (voltios) a 25°C

Cu	0,07 voltios (noble o estable)
Al+4%Cu en solución sólida	-0,36 voltios
$CuAl_2$	-0,40 voltios
Al + 2% Cu en solución sólida	-0,42 voltios
Al	-0,52 voltios

La forma más severa de la corrosión se encuentra en las picaduras del fuselaje. Bajo montones de productos de corrosión que consisten en granos de arena (sílice, circón), hidróxido de aluminio (Gibbsita, $Al(OH)_3$) y un producto azulado debido a la corrosión de cobre correspondientes a chapas (parches) muy finas de cobre puro.

Los productos de corrosión del cobre se formaron por la oxidación del cobre en el agua de mar (pH 8,2) y se trasforma en óxido cuproso (Cu_2O). En las mismas condiciones un óxido de aluminio (Al_2O_3)se forma como se corroe el aluminio. Debido a la naturaleza más reactiva del aluminio, en comparación con la del cobre, Cu_2O o cualquier otro mineral de cobre se puede convertir de nuevo al metal por reacción con el metal de aluminio.

$$2Al + 3Cu_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ Cu$$

El potencial de la pila formada para la reacción anterior es +1,98 voltios y por lo que el proceso es espontaneo. El examen de los diagramas de Pourbaix (hE vs pH) para el cobre en el agua del mar y para el aluminio muestra que ninguno de los productos de cobre de la corrosión puede coexistir en contacto con

el metal de aluminio en condiciones de equilibrio. A la luz de esto, no es sorprendente encontrar que el cobre se había depositado en las zonas de la superficie del aluminio.

En las picaduras de aluminio, los restos de cobre depositados se multiplican por la simple oxidación, como:

$$O_2 + 2HO + 4e \rightarrow 4\ OH^-$$

Limpio de impurezas como el Al_3 actúa de forma similar. Los iones cloruro son conocidos por ser absorbidos en el aluminio y una pequeña proporción, 15 ppm de cloruro, pueden iniciar la corrosión por la simple pérdida o rotura de la película protectora del óxido.

La reacción anódica se produce en el fondo de la picadura como:

$$Al \rightarrow Al_3^+ + 3e$$

Y los iones de aluminio migran hacia la región de la interfase donde se produce la hidrólisis:

$$Al_3^+ + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$

Lo que da cierta acidez en la picadura. Los iones cloruro migran al fondo de la picadura para formar cloruro de aluminio ($AlCl_3$) que se disuelve en la disolución. Debido al bajo pH del aluminio también puede corroer con la acción del hidrógeno:

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Al^{3+}$$

Hay una mayor concentración de ácido necesaria para mantener la multiplicación en la picadura (1,6 M) que es superior al agua de mar normal (0,57 M), pero este nivel podría llegar fácilmente a través de la concentración por evaporación dado que el patín (flotador) estuvo expuesto al ambiente marino. El análisis metalográfico de lo que parecía ser la superficie del patín perfecto, reveló profundas picaduras que presentaban un grueso de 150 µmetros en el metal que originalmente estaba en 500 µmetros de espesor. El alcance del problema de la corrosión general fue revelado en una inspección detallada de la carrocería que mostraba que hasta un 60% de la superficie de la misma y de elementos estructurales tenían graves picaduras y perforaciones.

Hay un equilibrio entre la formación de óxido de aluminio y $AlCl_3$, en la región interfaz (el área entre el metal y el medio corrosivo) a saber:

$$Al_2O_3 + 6H^+ + 6Cl^- \rightarrow 2AlCl_3\ AQ(\text{disolución}) + 3H_2O$$

Cuando el cloruro de aluminio se forma en una picadura y se desarrolla la alúmina (Al_2O_3) se neutraliza. Los iones de cloruro afectan directamente al potencial de corrosión del aluminio en el agua dulce. Cuanto mayor sea la concentración de iones cloruro de la más negativa mayor es el potencial de corrosión y más rápido, el metal se corroe (en ausencia de factores de complicación). Los iones cloruro aceleran el proceso de corrosión, pero si esto se debe a la ruptura de la película de óxido o a la reacción anódica, no se sabe con certeza. Para ser eficaz en la detención de la corrosión, el tratamiento aplicado debe eliminar los depósitos de cobre de la superficie del metal y también eliminar con ello, los iones cloruro.

Tratamiento de lixiviación de amoniaco

El flotador se limpió de arena suelta mediante un cepillo de cerdas duras de nailon y agua antes de ser colocado en un tanque de 3.100 litros de agua desionizada. El cloruro y las concentraciones de cobre en las soluciones de lavado se midieron una vez a la semana durante el periodo de tratamiento, y las mediciones de pH de la solución y Ecorr del metal se hicieron al mismo tiempo. Después de lavar con agua desionizada durante tres semanas, 50 kg de sulfato de amonio y 50 litros de amoniaco 0,88% puro, fueron añadidos a la solución que dio un pH de 9,6 ± 0,1. Las concentraciones en el lavado de arriba fueron 0,125 M $(NH_4)2\ SO_4$ y 0,25 M de NH_3. Después de 80 días en esta solución el patín se retiró y fue inspeccionado para detectar signos de corrosión y se limpió una vez más con un cepillo de cerdas de nylon antes de ser colocado en una solución de amoniaco/sulfato de amonio. El segundo lavado duró 143 días antes de su limpieza y la solución de cambio de procedimiento se repitió. El lavado final se prolongó por un periodo de 178 días después de lo cual se casó el patín del tanque y se dejó secar al aire. La concentración final fue de 2 ppm de cobre y 21 ppm de cloro. Las manchas de hierro accidental en las superficies del aluminio fueron retiradas con un cepillado con una solución que contiene ácido oxálico 5wt% y 5wt% de EDTA. El patín no ha mostrado signos de un mayor deterioro en un periodo de cuatro meses desde que se terminó en tratamiento. Las concentraciones de cloruros se determinaron utilizando el Buchler-choridometer

Cotlove y el cobre se determinó por espectrometría de absorción química.

Algunas secciones de la carrocería se clavaron junto con una capa de tela entre ellas, antes de la impermeabilización con brea. El material estaba destinado en una masa sólida de cobre y los productos de corrosión del aluminio se mantienen unidos por la suciedad general y por concreciones calcáreas. La tela fue limpiada por inmersión en una solución que tenía 0,4 M de NH_3 y 0,2 M $(NH_4)2\ SO_4$ y el 0,5% en peso de sal disódica EDTA durante tres meses. El lienzo fue periódicamente lavado en agua desionizada entre capas de gasa de fibra de vidrio para eliminar los minerales que se iban soltando.

Otros tratamientos de naturaleza similar se realizaron en la restauración del prototipo del avión comercial Concorde 001 en el Museé de l'Air et de l'Espace en el aeropuerto de Bourget, Francia. Hicieron un trabajo muy bueno en cuanto a determinar los problemas o corrosiones que sufren las chapas de aluminio de las coberturas del avión. Así se destacan: corrosión intergranular, corrosión por picadura, corrosión por efecto de grietas (con o sin deformación); corrosión por pila galvánica; corrosión por la erosión o desgaste del material; corrosión selectiva y corrosión por pila de concentración. Realizando trabajos de eliminación de capas de pintura y protecciones superficiales y la eliminación de óxidos y capas de corrosión superficial.

Este trabajo fue llevado a cabo por M. Magnin, G. Biousse, O. El Kedim y P. Fluzin.

Otro ejemplo interesante lo tenemos en el trabajo realizado por G.T. Bailey (AWM), para la estabilización de una aeronave de aluminio siniestrada y corroída. En 1984 el Australian War Memorial, la Real Fuerza Aérea y la Marina Real Australiana recuperaron un caza Nakajima Ki 43 II «Oscar» de la Fuerza Aérea japonesa que se había estrellado en Papúa Nueva Guinea. El accidente ocurrió al final de la pista de aterrizaje y ha permanecido en terreno pantanoso desde 1944. Con el paso del tiempo sufrió un gran deterioro por corrosión. En 1996 el desarrollo del tratamiento electrolítico para artefactos de metales compuestos corroídos había llegado a una etapa en la que era posible tratar al «Oscar» sin necesidad de desarmar la nave en pequeños componentes. Se construyó una piscina de superficie y se la llenó con una solución de acido cítrico, hidróxido sódico y agua. Se formó una cuba electrolítica mediante el uso de una malla de acero inoxidable expandido como ánodo y la aeronave como cátodo. Se aplicó un potencial de aproximadamente 1,15 voltios (a un electrodo de sulfato de mercurio). A la electrolisis le siguió otra polarización en agua dulce durante una semana para eliminar las sustancias químicas disueltas. Después de retirarlas de la piscina se trató la superficie de la nave para eliminar el óxido y, finalmente, se la cubrió con cera. Durante el tratamiento se tomaron muestras de la piscina para controlar el pH y la concentración de cloruro, hierro, cobre y aluminio disueltos.

Bibliografía

Bailey, George T. (2004): «Stabilization of a wrecked and corroded aluminium aircraft». *Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 2004 (Canberra, 4-8 october 2004)*. National Museum of Australia ACT, pp. 453-464.

Macleod, Ian D. (1983): «Stabilization of corroded aluminum». *Studies in conservation*, vol. 28, n.º 1, pp. 1-7.

Magnin M.; Biousse G.; El Kedim O., y Fluzin, P.: «Expertise de l'endommagement, restauration et conservation de l'avion prototype Concorde 001». *Proceedings of the international conference on metals conservation, Metal 95 (Semur en Auxois, 25-28 September 1995)*. London: James & James, pp. 297-304.

Estudio, clasificación y criterios para la intervención en los elementos metálicos de las reparaciones-restauraciones antiguas de cerámica

Carmen Dávila Buitrón
Ministerio de Cultura
carmen.davila@mcu.es

Resumen

La elaboración de recipientes de barro cocido ha formado parte del acervo material del ser humano prácticamente desde los inicios de su desarrollo cultural. Consecuentemente, las técnicas para su recuperación y reutilización han ido evolucionando de forma paralela desde el Neolítico.

El primer sistema conocido para unir los fragmentos se basaba, como es conocido, en la realización de taladros, a partir de los que se «cosían» con un material orgánico y, posteriormente, con alambre o hilo metálico. Más adelante se desarrolla un variado y sofisticado catálogo de grapas, en su mayor parte de plomo, con diferentes formas. A partir del Renacimiento, se emplea mayoritariamente aleaciones de cobre y hierro en lañas no traspasantes, técnica que perdura hasta bien entrado el siglo xx.

Existe una amplia gama de elementos metálicos utilizados a lo largo del tiempo en la reparación y restauración de cerámicas. En este estudio se presenta una clasificación de los mismos, basada en el material utilizado, su morfología, la técnica de colocación y la forma en que trabajan. Esta clasificación también incluye materiales empleados como soporte estructural, refuerzos externos o para la reintegración de lagunas. Las restauraciones antiguas en materiales cerámicos han sido tradicionalmente olvidadas por la conservación y la arqueología, ya que el hecho de que una pieza estuviera restaurada siempre se ha considerado como un desdoro y las intervenciones antiguas, tachadas de antiestéticas y nocivas, por lo que se han eliminado de forma indiscriminada. A lo largo de este trabajo se estudia su naturaleza y tipología, y se propone un protocolo de actuación para la intervención de piezas cerámicas previamente restauradas o reparadas.

Palabras clave

Historia de la restauración, criterios, lañado, cerámica.

Abstract

Pottery has been part of the human being heritage since the beginning of its cultural development. Re-

pair and reuse techniques have evolved in parallel since Neolithic times.

One of the first systems known to join broken fragments was based in drilling and lacing with an organic material and then wire. A varied and sophisticated catalogue of rivets and clamps was developed later, mostly on lead, with different forms. Since Renaissance into 20th century, external (not full perforating) copper and iron rivets were vastly used.

A wide range of metallic elements has been used in repairing and restoring ceramics. In this study, a classification has been developed, based on material, morphology, technique and mechanism of action. This classification also includes materials employed as structural support, external reinforcements or for replacement of lost material.

Old restoration of ceramics has been traditionally forgotten or not considered by Conservation and Archaeology procedures, probably because a restoration meant less value. This could be the reason why ancient interventions, considered anti-aesthetic or harmful, was systematically removed. In this study, its nature and typology has been reviewed and a protocol of action for intervention in repaired or restored ceramics is presented.

Keywords

Restoration history, intervention criteria, riveting, ceramics.

Introducción

Las evidencias de reparaciones de vasos deteriorados o rotos desde los propios inicios de la cerámica, en el Neolítico, aparecen de forma ininterrumpida a lo largo de toda la Historia. Una amplia gama de elementos metálicos se ha utilizado a lo largo del tiempo en la reparación y restauración de cerámicas. Se pueden clasificar en función del material seleccionado, su morfología, la técnica de colocación y la forma en que trabajan. Además de para unir fragmentos, se han empleado sobre todo como soporte estructural en reintegraciones de otros materiales, como refuerzos externos o como componente reintegrador en sí mismo.

En general, los motivos para decidir la reparación o no de un producto cerámico eran muy variados, fundamentalmente económicos, y en ellos influía de manera especial la facilidad o dificultad de sustitución de dicho producto. Así, elementos objetivos, como el precio y la accesibilidad, unidos a cuestiones de carácter personal o afectivo, eran factores determinantes. En lo que se refiere a su valor pecuniario, destacan las piezas de gran tamaño, difíciles de fabricar y transportar, y las que presentan una alta calidad; interviene asimismo el hecho de que fueran locales o de importación o de que hubiera un suministro regular o se tratara de una época de escasez. Como hemos podido ver de forma muy breve, simplemente a partir del hecho de que una cerámica aparezca reparada pueden inferirse datos fundamentales sobre la sociedad que la produjo.

Estado de la cuestión

El mayor problema de las reparaciones antiguas es su identificación, ya que, en general, no contamos con documentación escrita sobre ellas. Ni los propios restauradores que han publicado sus estudios sobre las cerámicas arqueológicas han considerado este aspecto, salvo excepciones, hasta muy recientemente. De hecho, en la mayoría de los manuales, sobre todo de la corriente anglosajona, aún se ofrecen métodos para extraer dichos materiales sin una reflexión previa. El hecho de que una pieza esté restaurada se ha considerado tradicionalmente como un desdoro y se ha establecido de forma imperceptible una especie de «Ley del silencio» al respecto. En los museos se presentan cerámicas con evidentes signos de intervenciones antiguas sin que en las cartelas se realice mención alguna, de manera que el público no recibe información sobre elementos que modifican claramente la visión del objeto. Lo mismo ocurre en gran parte de las memorias de excavaciones y en los catálogos de exposición, al igual que en otras publicaciones. Por otro lado, no siempre es fácil distinguir restauraciones de época de las realizadas en los siglos XVIII y XIX, ya que en la documentación no se reflejaban ni unas ni otras y los métodos eran similares; debido a esta falta de información, durante mucho tiempo se ha dado por hecho que las perforaciones y otros restos procedían de intervenciones relativamente recientes y, por

tanto, debían eliminarse. En la actualidad las cosas están cambiando y, como en otros muchos aspectos, la recogida sistemática de datos, la formación adecuada y la colaboración interdisciplinar contribuyen cada vez más a corregir errores pasados. De la misma manera que a ningún especialista se le ocurriría hoy en día separar un cuchillo de hierro de su mango de hueso para evitarle las manchas de óxido, por ejemplo, tampoco debería hacerlo con una reparación de época que también forma parte de un objeto único, de su historia y de la valiosa información que porta.

No existe mucha bibliografía sobre los procedimientos antiguos de restauración de cerámica y no se remonta más allá de la década de los ochenta de la pasada centuria, sobre todo en artículos sueltos. Algunos de los pioneros en este campo fueron Rehbein (1981), Horie (1987), Masschelein-Kleiner, (1985) o Williams y Robson, ambos incluidos en un Occasional Paper del Museo Británico (1988), dedicado a los métodos de restauración antiguos. En los años noventa destacan la obra de Fabri y Ravanelli Guidotti (1993) que han realizado uno de los trabajos de investigación más importantes en este sentido, y artículos como los de Moreno y Dávila (1995), Dávila (1997), Koob, Thornton o Pfisterer-Haas, los tres de 1998. Mucho más escasa es la bibliografía sobre intervenciones «arqueológicas», como la obra de Lucas (1926), en la que se recogen algunos materiales empleados por los egipcios para realizar reparaciones. El panorama documental se completaba con referencias literarias y etnográficas, en las que autores de finales del siglo XIX y principios del XX reflejaban la aún cotidiana presencia de esta actividad.

Ya en el siglo XXI, se publican en español los artículos de Echevarría (2006), sobre las técnicas de lañado, y el trabajo de García Lozano y Rodríguez Larrota (2002), dedicado a las cerámicas americanas, que constituyen las primeras investigaciones sistemáticas en este sentido, seguidas por los trabajos de Nieuwenhuyse y Dooijes (2008, 2009), que han presentado interesantísimos descubrimientos de reparaciones en cerámicas del Próximo Oriente desde el Neolítico. Iniciativas como *Konservieren oder Restaurieren: die Restaurierung griechischer Vasen von der Antike bis heute* (2007), los proyectos del Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, publicados en la revista *Techné* (núms. 27-28 y 32, de 2008 y 2010, respectivamente) o el congreso en el Museo Británico *Holding it all together. Ancient and modern Approaches to Joining, Repair and Consolidation* (2009) demuestran el cada vez más creciente interés de restauradores y arqueólogos por este tema. En septiembre de 2008 –en la 15.ª Conferencia Trienal del ICOM (International Council of Museums) en Nueva Delhi– se ha formado, dentro del grupo de Conservación-Restauración de Cerámica y Vidrio, una sección dedicada a la historia de la restauración de estos materiales, que ya ha puesto en marcha varios proyectos, como el de Garachon (2011) sobre la evolución de la restauración de cerámica en el Rijksmuseum de Ámsterdam. También en Italia las investigaciones se están enfocando desde 2005 hacia la historia de la restauración y los restauradores, con el proyecto internacional ASRI –Archivio Storico Nazionale e Banca Dati dei Restauratori Italiani–, en el que participa España, realizando lo propio con los profesionales españoles (Roig, 2010).

Desde el punto de vista de la Arqueología, son especialmente interesantes las obras de Duistermaat (2007) sobre las cerámicas del Bronce Final en Tell Sabi Abyad (Siria), con uno de los pocos ejemplos de uso de adhesivos, y de Peña (2007), en la que el autor genera un nuevo modelo para el «ciclo vital» de la cerámica romana e incluye un estudio sobre sus reparaciones, tratando de establecer una cronología de las técnicas localizadas.

Identificación y clasificación de las intervenciones

A la hora de establecer criterios de actuación en las restauraciones antiguas de cerámica es importante definir qué entendemos por tales, ya que nunca se ha realizado una clasificación que contribuya a decidir en qué casos se deben conservar y en cuáles es necesario realizar una valoración crítica antes de decidir la intervención que se va a llevar a cabo. Generalmente, todas las evidencias de reparación o restauración anteriores a mediados del siglo XX se suelen englobar dentro de un saco común al que de forma genérica se denomina «restauraciones antiguas», o bien «restauraciones históricas» si pueden remontarse a épocas anteriores, normalmente al siglo XIX o principios del XX. También los criterios que se aplican en todos los casos son muy similares y se suelen basar casi exclusivamente en el mérito artístico de la intervención y, sobre todo, en su posible

Tabla 1
Clasificación de reparaciones y restauraciones antiguas

Intervención	Clasificación		Cronología aproximada
Reparaciones	Arqueológicas		Prehistoria-Edad Moderna
	Históricas	Etnográficas	Edad Media-mediados siglo XX
		Artísticas	
Restauraciones	Antiguas		Siglo XVIII-primera mitad del siglo XX
	Modernas		Segunda mitad siglo XX-Actualidad

influencia en la conservación del objeto. Pocas veces se consideran como pertenecientes a él, parte de su historia –o la de la restauración– o como huellas de uso, testigos y evidencia de intenciones y actividades humanas, con un significado histórico, social o económico asociado.

En este sentido, desde un punto de vista conceptual y cronológico, podemos clasificar las intervenciones antiguas en dos grupos fundamentales: las reparaciones y las restauraciones, cuya diferencia se basa en la finalidad perseguida. En el caso de las primeras, el objetivo siempre es permitir la prolongación de la vida útil del objeto, con el mismo uso u otro diferente, incluso con fines exclusivamente espirituales o estéticos. Por otro lado, las restauraciones propiamente dichas se podrían considerar como tales a partir de la valoración de las piezas como elementos de colección y/o estudio, una vez finalizada dicha vida útil; este concepto suele asociarse cronológicamente con el siglo XVIII y el comienzo de las ideas científicas e ilustradas.

Las reparaciones arqueológicas se caracterizan, como su propio nombre indica, porque se localizan en objetos obtenidos mediante la técnica de la excavación arqueológica. Esto supone la garantía de que la intervención corresponde a un momento relativamente contemporáneo a la fabricación del vaso. Sin embargo, existen también ciertas desventajas, fundamentalmente la escasa cantidad de vestigios que llegan hasta nosotros y la dificultad de conservación durante el enterramiento de los materiales empleados, sobre todo orgánicos y metales, debido a su inestabilidad química, a su solubilidad o a la degradación biológica. Quizá llegaran a nosotros restos adheridos a las piezas de barro cocido que podrían identificarse mediante análisis, pero el descarte de fragmentos y el lavado habituales de los hallazgos en la excavación, previos a su estudio, han hecho desaparecer la mayor parte de los indicios. En los casos en que los objetos hallados hubieran podido superar tan importantes escollos, no habrían sobrevivido a la concienzuda limpieza llevada a cabo por conservadores y restauradores en los museos, ya que las intervenciones antiguas siempre se han considerado antiestéticas y nocivas de forma indiscriminada. El desarrollo cronológico de estas reparaciones es muy amplio, ya que el criterio elegido para su clasificación se refiere exclusivamente al modo en que las piezas han llegado a nosotros. Por tanto, este amplio grupo engloba todo tipo de cerámicas que constituyan hallazgos arqueológicos, desde la Prehistoria hasta prácticamente nuestros días. Lo más habitual, sin embargo, es que no se prolongue mucho más acá de los siglos XVII-XVIII.

Hemos denominado reparaciones históricas a las intervenciones contemporáneas a la época de uso de las piezas, del mismo modo que las arqueológicas, pero en las que, al no haber permanecido enterradas, no ha existido una ruptura en su vida útil y ésta ha continuado a lo largo del tiempo. Considerando que las técnicas tradicionales no han cambiado de forma significativa en milenios y que la carencia de estudios técnicos y analíticos no contribuye a la detección de eventuales variaciones en la composición de los materiales, es muy difícil hoy por hoy identificar ciertas técnicas o productos con periodos cronológicos concretos, aunque intentaremos ofrecer alguna aproximación de carácter general en los casos en que sea posible.

Como ya se ha indicado, de forma convencional se considera que en el siglo XVIII empiezan a realizarse las restauraciones propiamente dichas, coincidiendo con el reconocimiento del valor histórico-artístico de los objetos arqueológicos, con el desarrollo del coleccionismo y la posterior creación de gabinetes, academias y, finalmente, museos, todo ello asociado con el floreciente comercio de antigüedades. No se suele conservar documentación de estas intervenciones aunque a partir de la difusión de la fotografía en los museos, aproximadamente desde la segunda década del siglo XX, es posible identificar y datar algunos casos. Como es sabido, a partir de la Carta de Atenas en los años treinta

empiezan a plantearse los criterios modernos en la restauración. Sin embargo, el gran cambio tecnológico se produjo en los años sesenta-setenta, con el desarrollo de una formación reglada para los restauradores y el comienzo a gran escala del uso de materiales sintéticos, por lo que hemos considerado este momento como el inicio de la restauración moderna, ya que hasta entonces se seguían manteniendo las técnicas y materiales tradicionales, empleados ininterrumpidamente desde la Antigüedad, con muy pocas innovaciones.

Para clasificar el tipo de intervención, es importante determinar quiénes llevaban a cabo estos trabajos, ya que esto influye decisivamente en su identificación y en los criterios que deben elegirse a la hora de conservarla o no. De forma general podemos considerar que en época prehistórica se trataba de una actividad exclusivamente doméstica, tipo que de forma menos extensa ha perdurado hasta nuestros días, en la que se reparaban las cerámicas con cualquier medio o producto de que se dispusiera. Más adelante, cuando empieza a emplearse lañas y otros elementos de plomo, las colocaría el propio alfarero o un profesional relativamente especializado, asociado a actividades metalúrgicas, ya que parece bastante probable que la tecnología necesaria requiriera de un horno de baja temperatura –como ocurre en el yacimiento del Turó de les Abelles, en Mallorca (Camps y Vallespir, 1998) o, al menos, de ciertas instalaciones específicas–. Es muy posible, por tanto, que las reparaciones con plomo exigieran la existencia de un taller sedentario. Cuando se extiende el uso de hilo o alambre de aleación de cobre y, más tarde, de hierro, este espacio fijo ya no es necesario y la reparación de cerámicas pasa a convertirse en un trabajo en general ambulante, en un momento difícil de determinar, aunque no parece que anterior a la Edad Media, según se desprende de las escasas referencias bibliográficas. Corominas, por ejemplo, indica que la primera vez que se menciona la técnica del lañado es en un documento del Archivo de Aragón de 1368 (Echevarría, 2006: 81) y las representaciones gráficas, en grabados o azulejos, no se remontan más allá de los siglos XVI-XVII, que sepamos.

Desde los primeros momentos han convivido técnicas de unión de fragmentos de tipo mecánico, en las que destaca especialmente el uso de metales, y la aplicación de productos adhesivos. En el caso de las reparaciones históricas conviven claramente diversas técnicas, en función de la intencionalidad de la actuación y del tipo de profesional que la llevara a cabo. Las que hemos denominado etnográficas, en general, se realizaban por los denominados lañadores y otros profesionales, entre los que Echevarría (2006: 83) menciona caldereros, latoneros, cerrajeros, afiladores, plomeros, estañadores, herreros, etc., la mayoría ambulantes. Sin embargo, el empleo de adhesivos para pegar la cerámica siempre fue mejor considerado por artistas y artesanos estables, que probablemente reparaban vasos de cierta calidad. La cerámica, como arte menor, no merecía ser objeto de estudios específicos y mucho menos su restauración pero, revisando los antiguos tratados de pintura y escultura, es relativamente frecuente encontrar referencias a las técnicas cerámicas y recetas de distintos adhesivos y pastas de reintegración, en algunos casos dedicados concretamente a la reparación de vasijas rotas. Muchos de estos documentos recopilaban otros más antiguos que, a su vez, recogían tradiciones anteriores que podrían llevarnos hasta la Alta Edad Media o incluso más allá. Los primeros que hemos localizado son el manuscrito de Teófilus, *Schedula diversarium artium*, del siglo XII, obra que según Gañán Medina (1999: 74) «se basa indiscutiblemente en recetas bizantinas», y el *Catholicon*, diccionario artístico latino de 1286. Ya en los siglos XIV-XV hay muchos más ejemplos, como los textos de Jehan Alcherius o Alcerius, *De coloribus difersis*, de 1398; el *Libro dei colori-Segreti*, códice de la Biblioteca Universitaria de Bolonia del siglo XV (ms. n. 2861), o la recopilación de 1431 de Jehan Le Begue (Biblioteca Real de París, Ms. 6741), Notario de Maestros en París, que incluía parte de los anteriores. Una de las primeras publicaciones modernas de estos documentos fue la realizada por Mary P. Merrifield, que publicó en 1849 la monumental obra recopilatoria *Medieval and Renaissance Treatises on the Arts of Painting*, en la que comentaba los textos ampliamente y los transcribía en su idioma original y traducidos al inglés.

La serie francesa de mediados del siglo XVIII, denominada *Secrets concernant les arts et métiers*, ya incluye un apartado dedicado a la reparación de cerámicas, en el que se ofrecen bastantes recetas de pastas adhesivas para pegar fragmentos y que difieren muy poco de las anteriores. En estas fuentes nunca aparecen referencias a la técnica del lañado, probablemente muy desprestigiada por el hecho de que la practicaran operarios ambulantes que generalmente se limitaban a realizar distintas reparaciones de utensilios domésticos y a otras actividades, asimismo poco nobles. También se realizaron reparaciones de carácter artístico con metales, creando hermosas combinaciones de cerámica o porcelana con elementos metálicos, fundamentalmente de cobre o plata.

Las restauraciones antiguas apenas se diferenciaban al principio de la reparación tradicional y también se llevaban a cabo por diversos profesionales, desde artistas-artesanos y personas habilidosas que poco a poco se fueron especializando, hasta los propios furtivos que recuperaban las piezas para su venta (Dávila, 2004). Los restauradores profesionales del siglo XIX son herederos y continuadores de las técnicas empleadas por los artistas, como consta en los primeros manuales de restauración de cerámica, redactados por los franceses Thiaucourt (1868) y Ris-Paquot (1872), utilizando solamente adhesivos para la unión de fragmentos –limitaban el uso de taladros para unir internamente elementos de sujeción o aplicaciones en relieve–; creando nuevas recetas más sofisticadas y duraderas que las tradicionales; desarrollando por primera vez los procedimientos de reintegración mediante masillas armadas con estructuras metálicas o con piezas cerámicas, y ofreciendo espectaculares acabados totalmente miméticos.

La técnica del lañado es completamente desterrada; tan sólo los británicos Leland (1896) y Howorth (1900), la mencionan entre otras y, ya en las publicaciones de profesionales que trabajan en museos, como Rathgen (1898), Scott (1926) o Proni (1931), desaparece totalmente. Por tanto, a partir de los siglos XVIII-XIX existe una total diferenciación entre el trabajo realizado por los lañadores –ambulantes o estables– y el desarrollado por los restauradores. Ambos conviven hasta mediados de la pasada centuria, en que los primeros dejaron de ejercer su profesión; de hecho, los últimos manuales dedicados casi exclusivamente a técnicas de unión mecánica de productos cerámicos, destacando el lañado y los vástagos o espigas interiores, se escribieron en los años sesenta (Klein, 1962; Parsons y Curl, 1963). Para complicar más el panorama, también existe una continuidad del trabajo de reparación realizado por artesanos y aficionados, con intención de restauración pero sin formación específica y, en consecuencia, sin aplicar los criterios ni utilizar las técnicas y materiales usualmente aceptados en este campo.

Tipología de técnicas y materiales

En el «I Congreso Internacional de la Sociedad de Estudios de la Cerámica Antigua en Hispania» presentamos una clasificación, enfocada desde un punto de vista técnico y de materiales, de las distintas intervenciones antiguas identificadas en cerámica, algunas aún en proceso de desarrollo (Dávila, en prensa). Inicialmente se propuso para reparaciones de carácter arqueológico y para este trabajo se ha actualizado parcialmente (tabla 2); aún así, puede resultar incompleta, pero la idea es utilizarla como base para recoger la mayor parte de los tratamientos aquí considerados e ir ampliándola según se vayan localizando otros diferentes.

Observando la tabla, es fácil detectar la enorme proporción de técnicas que incluyen materiales metálicos en su aplicación (destacados en gris). De forma general, se señalarán tres tipos de intervención con componentes metálicos: unión o sujeción de fragmentos (tipos I y II), refuerzo y consolidación (tipo III) y reintegración de zonas perdidas (tipo IV)[1]. Hemos tratado de clasificarlos en un ensayo de tipología, siempre revisable dada la escasez de estudios en profundidad, y que permita su ampliación ante nuevos hallazgos, como ya se ha indicado. A pesar del riesgo de caer en una inevitable simplificación, consideramos que es imprescindible partir de una mínima organización para poder desarrollar una investigación sistemática. Asimismo, una sencilla tabla puede ayudar a arqueólogos, historiadores y conservadores-restauradores a realizar una identificación y descripción básicas del tipo de tratamiento encontrado en una cerámica, unificando así criterios y terminología. Se ha partido de un conjunto de tipos fundamentales, divididos a su vez en subtipos técnicos, especificando una nueva subdivisión por materiales sólo cuando hemos considerado que este aspecto resultaba determinante.

Presentamos a continuación un resumen de los tipos identificados, ciñéndonos exclusivamente a los de naturaleza metálica[2].

I. Métodos de unión mecánica de fragmentos

Se han denominado así para diferenciarlos de los que empleaban sólo un adhesivo pero en la mayoría de las ocasiones se complementaban con algún tipo de masilla de relleno, de muy variada composición a lo largo de la historia.

[1] Otros procedimientos, como los acabados decorativos, entre otros, quedan pendientes de incluir en un futuro próximo.

[2] La clasificación completa con todos los tipos y numerosos ejemplos podrá encontrarse en el citado artículo del *I Congreso Internacional de la Sociedad de Estudios de la Cerámica Antigua en Hispania*, actualmente en prensa.

Tabla 2
Tipología sistemática de técnicas y materiales identificados

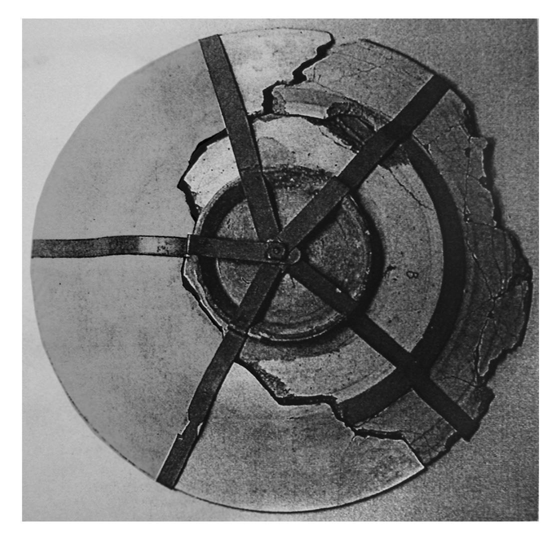
TIPO			SUBTIPOS	
			Técnicas	Materiales
UNIÓN DE FRAGMENTOS	I. UNIÓN MECÁNICA	I.A. Sujeción por presión	I.A.1. Fleje o cincho perimetral	I.A.1.a. Material orgánico
				I.A.1.b. Metal
			I.A.2. Estructuras y redes	I.A.2.a. Material orgánico
				I.A.2.b. Metal
			I.A.3. Abrazaderas artísticas en plata o cobre	
		I.B. Cajeado, entalladura o mortaja	I.B.1. Vertido directo de plomo/aleación fundido	
			I.B.2. Martilleado de plantillas o matrices simples de plomo	
			I.B.3. Aplicación a presión de masilla de base plomo (?)	
		I.C. Taladro simple o único	I.C.1. Vertido directo de plomo/aleación fundido	
			I.C.2. Vástago o espiga metálica	
		I.D. Doble taladro con unión simple	I.D.1. Ligadura, amarre o cosido	I.D.1.a. Material orgánico
				I.D.1.b. Hilo metálico
			I.D.2. Laña de plomo	
			I.D.3. Grapa doble de plomo	
			I.D.4. Sistema mixto de grapa doble de plomo y cajeado por una cara	
			I.D.5. Sistema mixto de grapa doble de plomo y cajeado por dos caras	
			I.D.6. Laña no traspasante	I.D.6.a. Aleación/es de cobre
				I.D.6.b. Aleación de hierro
			I.D.7. Sistema mixto de cajeado y laña no traspasante	
		I.E. Doble taladro con sistema compuesto	I.E.1. Pletina doble	I.E.1.a. Plomo
				I.E.1.b. Aleación/es de cobre
			I.E.3. Pletina sencilla no traspasante	
			I.E.4. Sistema mixto de cajeado y sistema compuesto	
		I.F. Taladro múltiple	I.F.1. Unión simple	
			I.F.2. Sistema compuesto	
		I.G. Espigas o pernos interiores, enclavijado		I.G.a. Metal
				I.G.b. Otros materiales
	II. ADHESIVO	II.A. Base mineral		
		II.B. Base animal		
		II.C. Base vegetal		
		II.D. Material metálico		
III. REFUERZO		III.A. Aplicaciones en crudo	III.A.1. Simples: arcilla	
			III.A.2. Reforzadas: arcilla + textiles, etc.	
		III.B. Aplicaciones postcocción	III.B.1. Simples: adhesivos o masillas	
			III.B.2. Reforzadas: adhesivos o masillas + textiles, etc.	
			III.B.3. Metálicas	
		III.C. Consolidación	III.C.1. Recocción	
			III.C.2. Impregnación	
IV. REINTEGRACIÓN		IV.A. Relleno con masillas		IV.A.a. Barro crudo
				IV.A.b. Yeso / Cal
				IV.A.c. Adhesivos
				IV.A.d. Adhesivos con carga mineral
				IV.A.e. Pastas base cemento
		IV.B. Piezas cerámicas	IV.B.1. Reutilización	
			IV.B.2. Realización ex profeso	
		IV.C. Masillas con soporte		IV.C.a. Metálico
				IV.C.b. Orgánico
		IV.D. Metales	IV.D.1. Plomo/Estaño fundido	
			IV.D.2. Chapa metálica clavada o remachada	
			IV.D.3. Taponado con dos chapas metálicas	
			IV.D.4. Reintegraciones artísticas	
		IV.E. Orgánicos	IV.E.1. Madera tallada	
			IV.E.2. Otros	

– I.A. Sistemas de sujeción por presión: se trata del tipo de unión inicialmente más simple, en la que mediante un cincho o fleje perimetral (tipo I.A.1.) se sujetan las zonas fisuradas o fragmentadas de un vaso cerámico. Se empleaban fundamentalmente materiales flexibles de fácil colocación, como fibras vegetales o cuero. Ya en época romana, Catón (*De Agricultura*, 39.I) describe esta técnica de sujeción para la reparación de grandes vasos de almacenaje con madera o con plomo. Es de las escasas referencias en las fuentes relativas a esta actividad por lo que resulta de gran importancia aunque no se conozcan ejemplos materiales, si bien Marsh (1981: 229, en Peña, 2007: 243) menciona un vaso cuyo pie, unido con grapas, apareció reforzado con una banda de plomo alrededor. En el Museo de Bolonia hemos localizado un vasito romano de paredes finas con una abrazadera de alambre de metal, relativamente moderna, que refuerza la unión de un fragmento roto y pegado (fig. 1.1).
Este sistema se complicó en época moderna hasta formar redes de sujeción, realizadas por los artesanos ambulantes mediante la unión de cordeles (encordado), alambres entrecruzados (Echevarría, 2006: 84) (tipo I.A.2.) o pletinas en diversa disposición (fig. 1.2 y 1.2 b). Por su parte, artistas y restauradores llegaron a crear verdaderas obras de arte con decoraciones de plata, cobre o cobre dorado con las que sujetaban los fragmentos de lozas finas y porcelanas (tipo I.A.3.). Ris-Paquot (1872: 71-72) explica el proceso para construir este tipo de unión en piezas de vidrio. Buys y Oakley (1993) presentan un precioso ejemplo en una tetera victoriana (fig. 1.3).

– I.B. Cajeado o entalladura: consistía en excavar en la cerámica una caja, canal o mortaja perpendicular a la línea de fractura y rellenarla con un compuesto metálico, mayoritariamente de plomo, que uniera los fragmentos y, además, actuara como sistema de contención para evitar el desplazamiento lateral de las piezas así unidas. Puede adoptar diferentes formas, entre las que aparecen simples tiras planas rectangulares, en cola de milano, sencilla o doble, en S o en zig-zag y, lógicamente, se ha empleado sobre todo en vasos de paredes lo suficientemente gruesas como para permitirlo. Todos los ejemplos localizados corresponden a grandes vasos de almacenaje romanos



Figura 1.1. Vasito romano de paredes finas con abrazadera metálica. Museo de Bolonia (Italia). Fotografía: Dávila..



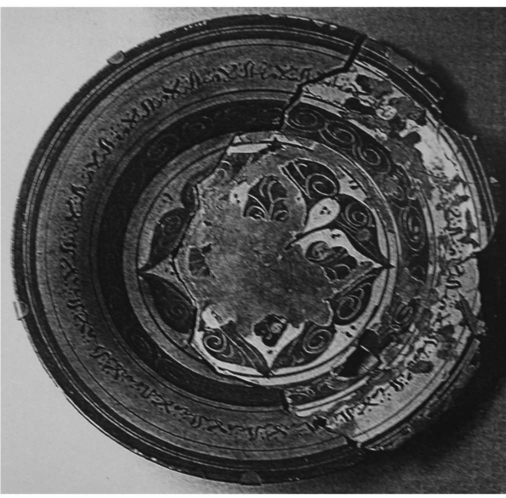


Figura 1.2. y 1.2b. Plato persa del siglo XIII, con una reintegración en escayola sujeta por un sistema radial de pletinas remachadas en el centro. Fuente: Bandini, (2002).

(Peña, 2007: 216-224; Rando, 1996) (fig. 2.1). La naturaleza del material utilizado para las reparaciones y el método usado para introducirlo en las mortajas y los canales siguen siendo inciertos, ya que en algunos casos parece que se vertió directamente el metal fundido y en otros pudo introducirse piezas recortadas de metal sólido mediante presión o con un martilleado suave[3] o, incluso, algún tipo de masilla de base plomo, similar a las que describe Thornton (1998: 14) para épocas más modernas, obtenidas a partir de la mezcla de carbonatos de plomo con aceites. Análisis sistemáticos podrían revelar la naturaleza de estas mezclas, sin duda utilizadas por los antiguos, pero cuya composición exacta desconocemos.

– I.C. Taladro simple: este sistema se ha localizado en vasos en los que era necesario unir el pie cuando éste se había desprendido, taladrándolo de forma que se traspasaba completamente. Presenta dos variantes: la primera consiste en verter plomo fundido a través de la perforación para que éste funcione como soporte y adhesivo (tipo I.C.1). En la segunda también se taladra, total o parcialmente, la base del vaso y se introduce un perno o vástago, también de plomo o de otro metal (tipo I.C.2). Sólo hemos encontrado ejemplos de estas intervenciones en vasos griegos, como una crátera de Spina (Prodi, 1931) o en una copa del Museo de Bolonia (fig. 2.2).

– I.D. Taladro doble con unión simple: es el sistema más conocido y documentado en numerosos materiales y con una extensión geográfica amplísima pero no se dispone de fuentes escritas antiguas, por lo que debemos basarnos en los abundantes testimonios cerámicos recuperados en excavaciones arqueológicas desde época prehistórica. Es evidente que las sujeciones más antiguas no se realizaban con metal, por lo que es fácil suponer que se utilizaran fibras vegetales o productos animales. El siguiente paso sería el empleo de hilo de plomo, muy fácil de manejar por su bajo punto de fusión y su ductilidad y de obtención relativamente sencilla. Dentro del ya citado desconocimiento general sobre este tema, en español generalmente empleamos el término laña para todos los tipos y denominamos «lañada» la cerámica que presenta cualquiera de ellos. Sin embargo, existe un variado y sofisticado catálogo de grapas o lañas, en su mayor parte de plomo, con diferentes formas, así como tiras remachadas con distintos metales, pero no se organiza de forma clara, que sepamos, hasta la publicación de E. Echevarría, en 2006[4].

[3] Williams (1988, 148) menciona la utilización de tiras planas, a las que se daba forma a partir de plantillas y que se encastraban en el cuerpo de la cerámica reforzando las uniones, y Ruiz de Lacanal (2004, fig. 1.6) publica una fotografía con matrices, expuestas en el Museo Arqueológico de Sevilla, para el recorte de lañas de este tipo.

[4] Este autor establece una clasificación en función del material, la forma y la técnica de colocación, diferenciando las siguientes: A. ataduras de tipo

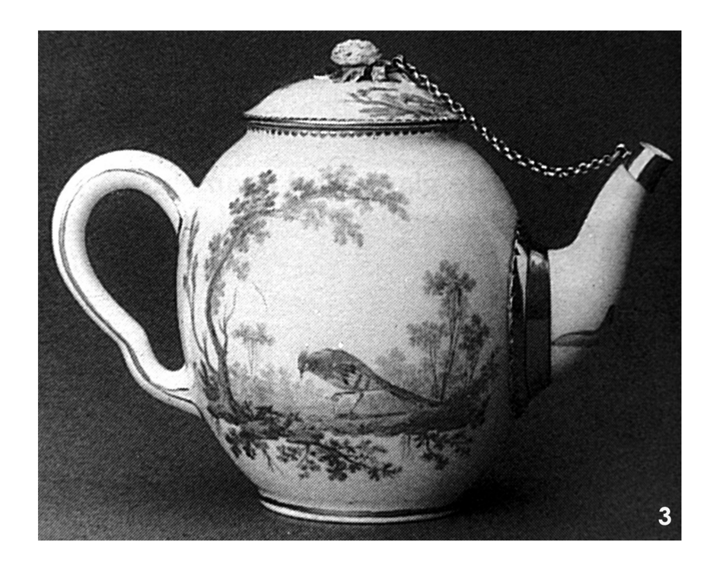


Figura 1.3. Tetera de porcelana con el vertedor reparado con una abrazadera decorativa de plata. Museo Victoria & Albert, Londres. Fuente: Buys y Oakley, (1993).



Figura 2.1. *Dolium defossum in situ* con cajeados en doble cola de milano. Caseggiato dei Doli; Ostia, Italia. Fuente: Peña (2007).



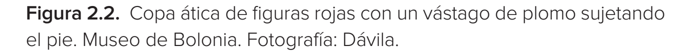


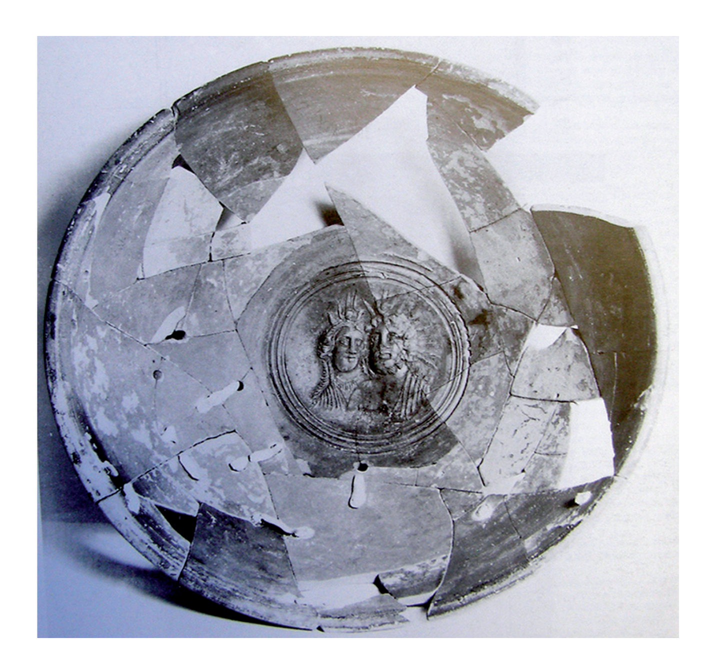
Figura 2.2. Copa ática de figuras rojas con un vástago de plomo sujetando el pie. Museo de Bolonia. Fotografía: Dávila.



Figura 2.3. Crátera campaniforme de Pyla. Museo de Larnaca. Fuente: *El Mundo micénico* (1992, n.º 138).

En toda la Antigüedad el tipo más empleado fue el sistema de doble taladro con unión simple de plomo (tipo I.D.), que ya aparece en Europa al menos desde el Heládico Reciente, en el siglo XIII a. C, como en una crátera campaniforme de Pyla (*El Mundo micénico*, 1992), en la que aún se conserva parte de las grapas originales (fig. 2.3), así como en varios vasos geométricos del siglo VIII a. C. del Museo de Berlín. Después lo encontramos en numerosos ejemplares de cerámica griega, púnica, romana y en diversas culturas indígenas antiguas, con diferentes variantes formales. De hecho, no es raro que en numerosas excavaciones arqueológicas aparezca algún ejemplar con perforaciones o restos de lañado, además de los que podemos admirar casi en cualquier museo

textil (tipo I.D.1.a); B. lañas con perforación completa o traspasante, (tipo I.D.2); G. tiras de plomo simples encastradas en el material cerámico, (tipo I.B); C y D lo que denomina abrazaderas, simples de una sola pieza de plomo, (tipo I.D.3) –que Dooijes y Nieuwenhuyse (2007) identifican como «Tipo A» en su clasificación de 2009-, o E., compuestas, generalmente de aleaciones de cobre, con una (tipo I.E.2.; C de Dooijes y Nieuwenhuyse) o dos pletinas remachadas con pernos o roblones (tipo I.E.1.) y, por último, F. que serían las lañas modernas propiamente dichas, en las que el trépano no perfora totalmente la pieza y que suelen ser de hierro, (tipo I.D.6.b.). Nadalini (2007) ha incluido dos nuevas variantes, que denomina «sutura alveolare» (tipo I.D.4.; B, de Dooijes y Nieuwenhuyse) y «sutura alveolare contraposta» (tipo I.D.5.), y que constituyen una combinación de los sistemas de cajeado y de doble taladro, por una de las caras de la cerámica o por ambas (tipos I.D.5 o I.E.3, dependiendo del tipo de grapa, simple o compuesta), respectivamente.



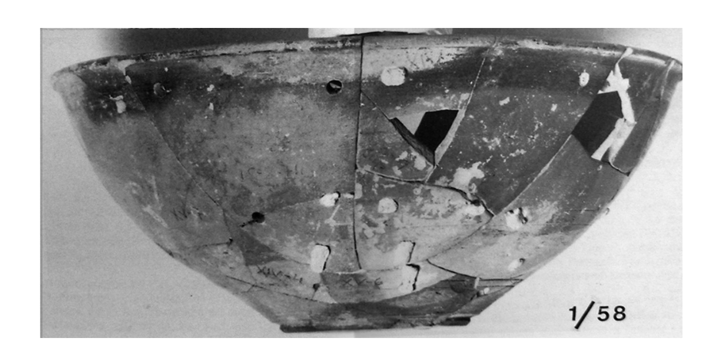


Figura 2.4 y 2.4b. Copa de Isis, Turó de les Abelles, Mallorca. Fuente: Camps y Vallespir (1998).



Figura 2.5. Urna ibérica de Galera. Museo Arqueológico Nacional (fot. Dávila).



Figura 3.1. Conjunto de grapas de plomo del yacimiento ibérico del Cerro de las Cabezas. Museo de Valdepeñas (Ciudad Real) Fotografía: Dávila.

y que resultaría muy largo de enumerar. Como muestra de grapa simple de plomo (tipo I.D.2), en la que el hilo metálico no se cierra sobre sí mismo sino que termina por el exterior en dos bodoques remachados o fundidos, destacaremos una copa de importación griega o helenística del Turó de ses Abelles, en Mallorca (Camps y Vallespir, 1998) (fig. 2.4 y 2.4 b). Como ejemplo de grapas completas (tipo I.D.3) presentamos una urna ibérica de Galera del Museo Arqueológico Nacional (Dávila, 2004) (fig. 2.5).

Los casos en que se ha empleado ligaduras de bronce sencillas (tipo I.D.1.b.) son menos frecuentes y hemos localizado escasos ejemplos en la bibliografía, entre ellos una crátera de Eufronios procedente de Sicilia (Canteneur y Morais, 2008) y una jarra de boca de pico de la necrópolis celtibérica de las Ruedas (Padilla de Duero, Valladolid) que conserva numerosas grapas de hilo de cobre y en la que Echevarría (2006: 79) ha identificado varias intervenciones sucesivas, llegando a establecer una secuencia cronológica. En cuanto a la utilización de otros metales, Leland (1896: 18-19) dice que «desde los tiempos en que se usaron por primera vez grandes recipientes de barro cocido en Europa, los encontramos reparados con alambre de plata» pero no hemos localizado ejemplos; posiblemente confundió el plomo con dicho metal.

Dada la falta de estudios y análisis, apenas conocemos nada sobre las técnicas o los materiales con que se realizaban los diversos tipos de lañado. Lo más probable es que haya variaciones tipológicas en función de las diferencias geográficas y cronológicas. En el caso del cobre es claro que se realizaba una vuelta con alambre, de distintas secciones, que se cerraba enrollando sus extremos o simplemente por presión. Este mismo proceso se usaría también con el plomo pero, en la mayoría de las ocasiones, se observa un cierre realizado mediante soldadura con calor por el interior del vaso (Buys y Oakley, 1993: 64-65). Echevarría indica que podrían haberse fundido sobre la pieza con ayuda de un pequeño crisol y quizás algún tipo de contramolde interior. También es posible que se colocaran los alambres y luego se sometiera la cerámica con las grapas a un cierto grado de temperatura hasta conseguir un reblandecimiento del metal y una consecuente mejor adaptación del mismo a la forma de la pieza, como podría desprenderse de los vestigios citados del Turó de les Abelles. Lo más probable es que se usaran todas estas técnicas y, con seguridad, muchas más que aún desconocemos. En algunos ejemplos se aprecia con claridad que el alambre de plomo mantiene una sección redondeada o cuadrada que demuestra que no fue fundido sobre la cerámica, como en el caso de la crátera de Pyla. Sin embargo, en otros la sección es semicircular o prácticamente plana, lo que puede identificarse como una aplicación en estado viscoso. Como ejemplo de este tipo podemos presentar un conjunto de grapas del Cerro de las Cabezas, en Valdepeñas (siglos v-iii a. C. –fig. 3.1–).

En otras ocasiones existe la certeza de que se utilizó un molde, como en una sigillata africana del Palatino que muestra Peña (2007: 238), en la que la grapa adopta una forma ovalada por el exterior mientras que por el interior sólo se aprecian los extremos remachados en cada una de las perforaciones, de forma similar a como ocurría en la copa helenística del Turó de les Abelles (fig. 3.2). En cualquier caso parece que debía de ser habitual la utilización al menos de elementos de contención que evitaran el desbordamiento del plomo líquido y dieran forma a la grapa. El empleo de los sistemas simples de doble taladro con plomo continuó hasta finales de la Edad Media, en que comenzó a utilizarse el hierro, probablemente a partir del desarrollo de la fundición hacia el siglo XIV, extendiéndose en las centurias siguientes, en las que existen numerosos ejemplos de grapas de este metal, como en una jarra medieval del Museo Arqueológico Nacional, que tenía cinco lañas, con tres tipologías diferentes: una de alambre grueso sencillo de sección circular, una de sección rectangular y tres de sección circular triple (fig. 3.3), que fueron eliminadas, una vez estuvo la pieza en el museo (ver fig. 8.1.). Las grapas más antiguas tienen un mayor grosor, que se va reduciendo progresivamente hasta la generalización de las lañas modernas no traspasantes de aleación de cobre o, sobre todo, de hierro (tipo I.D.6. o I.D.7.), ya realizadas con alambre industrial, colocado en doble hilo en muchas ocasiones, tanto en piezas arqueológicas (fig. 3.4) como en lozas y porcelanas más modernas (fig. 3.5).

– I.E. Taladro doble con sistema compuesto: los sistemas compuestos estaban formados por varios elementos, como su propio nombre indica. Estos



Figura 3.3. Jarra mudéjar del siglo XV con grapas de diferente tipología, inv. 60697. Museo Arqueológico Nacional. Fotografía: Museo Arqueológico Nacional.

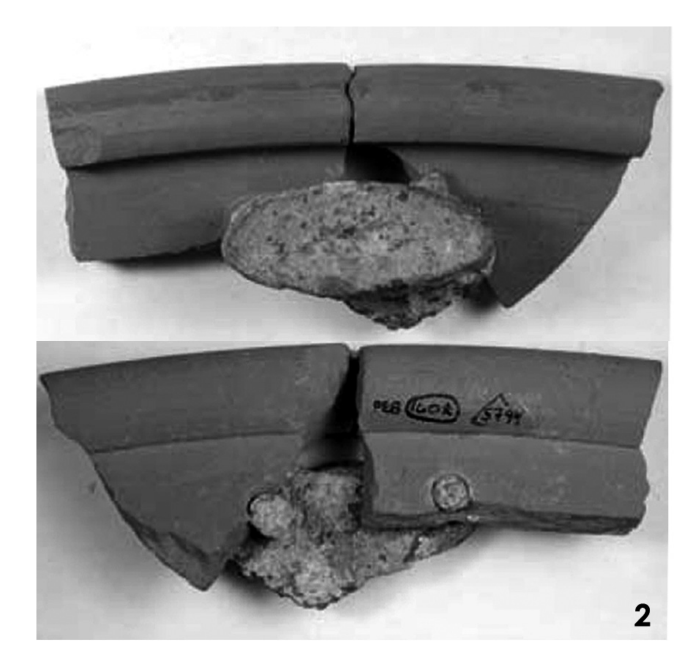


Figura 3.2. Sigillata africana del Palatino con sus bordes unidos por una grapa ovalada a molde. Fuente: Peña (2007).



Figura 3.4. Ánfora romana con lañas dobles modernas. Museo Arqueológico Nacional. Fotografía: Dávila.



Figura 3.5. Fuente de loza del siglo XVIII, lañada. Museo Nacional de Cerámica y de las Artes Suntuarias «González Martí», Valencia (fot. Dávila).

se pueden definir como una o dos pletinas, paralelas a la pared del vaso y unidas entre sí a través de los taladros por dos pernos o pasadores fundidos o remachados. Solían ser de plomo (tipo I.E.1.a.), de una aleación de cobre o de dos distintas (tipo I.E.1.b.), a veces presentando dos colores. Peña (2007) y Cavari (2007) mencionan el caso de un *dolium defossum*, conservado *in situ* en Bomarzo-Piammiano, que se encuentra reparado desde el interior con una técnica similar, que consiste en la realización de dos taladros y la excavación de un pequeño canal entre ellos, sobre el que se vertió una cama de plomo fundido, para colocar después una grapa formada por una barra recta estriada y dos patas de plomo; éste sería un sistema mixto de doble taladro y cajeado (tipo I.E.3.). Hay otro ejemplo muy parecido en la Acrópolis griega de Lindos[5] (fig. 4.1).

En el Museo de la Romanización de Calahorra se conserva un interesante grupo, procedente de Varea (siglos I-III), con dos grapas en las que uno de los lados (desconocemos si el interior o el exterior) está formado por una varilla de sección cuadrada y el otro lado por una semicircular con estrías longitudinales en uno de los casos y una varilla de sección circular sobre una cama de plomo fundido, en el otro. Hay un tercer ejemplar, aún unido a dos fragmentos de cerámica, realizado por el exterior con un molde poco profundo en forma de asa, rematada en dos semicírculos, con estrías y con una clara intención decorativa (por el interior no se ha podido estudiar aún) (fig. 4.2).

Las uniones compuestas realizadas con aleaciones de cobre son más elaboradas, más pequeñas y, por tanto, más discretas y funcionales, salvo



Figura 4.1. Base de un gran vaso con cajeado y grapas compuestas, conservado *in situ* en la Acrópolis de Lindos (Rodas) (fot. Carmen Rallo).

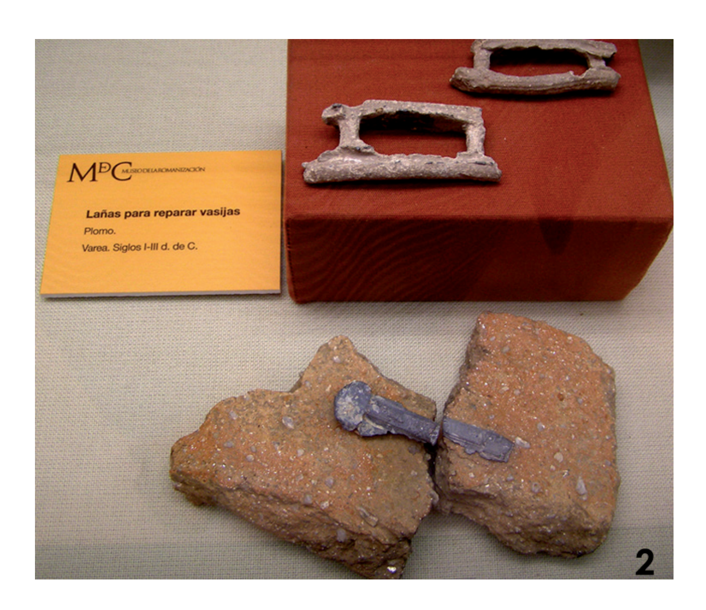


Figura 4.2. Conjunto de grapas. Museo de la Romanización de Calahorra (fot. Dávila).

---

[5] Agradecemos la información y la imagen cedida a Dña. Carmen Rallo, que localizó y fotografió esta pieza.

excepciones, como la unión del cuello de un lécito griego que recoge Zanelli (1997), con unas curiosas grapas de bronce adaptadas a la curvatura de la pieza. Se pueden ver ejemplos en los museos de Astorga, de Conímbriga (Echevarría, 2006) o en el del Castro de Viladonga, donde se conserva una taza drag. 29 con una preciosa reparación de época, perfectamente conservada (fig. 4.3). Dooijes y Niuwenhuyse (2007) han presentado un ejemplo de sistema compuesto con una sola pletina en el exterior, unida a la cerámica por dos pequeños clavos que no taladran totalmente las paredes del vaso (tipo I.E.2.), en una crátera de figuras rojas de la colección del Louvre, del siglo IV a. C. Podría ser el mismo caso de varios vasos griegos localizados en diversos museos, en los que sólo se conservan las huellas de la reparación. Como dato curioso, podemos observar que, en algunas ocasiones en que resulta viable, las grapas se colocan en zonas de fondo sin decoración, quizá con la intención estética de que destaquen lo menos posible (Nadalini, 2007: 31) (fig. 4.4).

Desde un punto de vista técnico, podemos afirmar que los sistemas compuestos de plomo (tipo I.E.1.a.), generalmente aparecen soldados, a veces adheridos sobre una base del mismo metal, y los de cobre (tipo I.E.1.b.; I.E.2.) siempre se cierran mediante remaches. Los últimos sólo se han identificado en vasos griegos y romanos de bastante calidad, por lo que debía de tratarse de una técnica cara y poco usual.

– I.F. Taladro múltiple: además de los tipos ya mencionados, se han localizado formas diferentes adaptadas a situaciones específicas. El plomo, como material dúctil, resultaba muy versátil y adaptable a cualquier circunstancia, por lo que las grapas podían curvarse en uniones con fragmentos de bordes, pies o asas o quebrarse para recoger varios fragmentos o reforzar las uniones, con formas que podían llegar a ser muy complejas. Zanelli (1997) presenta una curiosa restauración, en la que una sola pieza de plomo actúa como grapa, con tres perforaciones, y como refuerzo en un borde (fig. 4.5). Peña (2007: 244) menciona piezas con forma de «X» en unas sigillatas gálicas del Museo de Londres y otra dispuesta en cuadrado de Stonea (2007: 237). Otras piezas metálicas con formas irregulares se han localizado en el Cerro de las Cabezas (Museo de Valdepeñas, Ciudad Real), con forma de «7» (ver fig. 3.1.), y en el Cerámico de Atenas, con forma de «T» (Schone-Denkinger, 2007), con seguridad asociadas a más de dos taladros (tipo I.F.) fig. 4.6). Al igual que el tipo anterior, sólo aparece en cerámicas clásicas.

– I.G. Espigas interiores o enclavijado: mediante esta técnica

> «la unión se conseguía perforando dos agujeros enfrentados en los bordes de fractura de los fragmentos y rellenándolos con un mate-



Figura 4.3. Cuenco de Sigillata con grapas compuestas de dos aleaciones de cobre. Museo del Castro de Viladonga. Fotografía: Dávila.



Figura 4.4. Detalle de huellas de grapas con cajeado en una crátera ática de figuras rojas. Museo de Bolonia (Italia). Fotografía: Dávila.



Figura 4.5. Grapa múltiple y refuerzo en el borde de un vaso griego. Fuente: Zanelli (1997: lám. VIII c).



Figura 4.6. Grapa en forma de «T» del Cerámico de Atenas. Fuente: Schone-Denkinger (2007: fig. 2)..

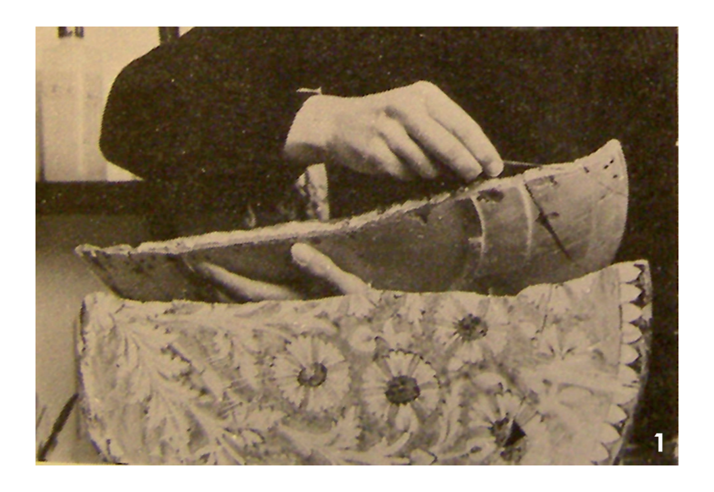


Figura 5.1. Colocación de espigas en un plato persa de grandes dimensiones, tras haber eliminado las lañas precedentes. Fuente: Larney (1978: 84).

rial adecuado, como escayola o goma-laca. Una espiga de metal se insertaba en uno de los taladros, sobresaliendo ligeramente, y los dos fragmentos se ajustaban, de forma que la espiga quedaba oculta dentro de la porcelana» (Williams, 1988: 148).

En general se trata de un procedimiento moderno y el principalmente empleado desde el siglo XVIII por los restauradores para unir fragmentos de gran tamaño o peso, así como elementos de prensión o con relieve, como ya se ha mencionado que publicaban Thiaucourt y Ris-Paquot en el siglo XIX. Esta técnica aparece descrita prácticamente en todos los manuales de restauración de cerámica hasta la actualidad, en que aún se utiliza incluso en museos, sobre todo en el mundo anglosajón (fig. 5.1).

II. Unión mediante productos adhesivos

– II.D. Metal fundido: desde época temprana se empezó a utilizar también «másticos» o pastas adhesivas de variada formulación, generalmente basadas en productos naturales resinosos o bituminosos, que podemos documentar ya en la Prehistoria y en Egipto o Mesopotamia.
Como apuntaba Williams (1988: 148), en realidad, «se puede decir que cualquier materia pegajosa se ha empleado para reparar cerámicas». Aparte de los productos adhesivos que complementaban las uniones mecánicas, ya mencionados, se ha localizado plomo, empleado con este fin y, por tanto, incluiremos en este artículo el uso de metal como adhesivo (tipo II.D.). Se trata de un sistema de unión y sellado de grietas y/o fracturas mediante plomo fundido, frecuentemente asociado a cajeados transversales tipo I.B., en forma rectangular o en doble cola de milano.
Es una técnica que cumple la doble tarea de conferir gran resistencia mecánica y estanqueidad suficiente para permitir el almacenamiento de líquidos. La hemos observado en varios ejemplares de vasos contenedores de gran tamaño. En todos los casos se trata de dolia romanos, procedentes de yacimientos italianos (Rando, 1996; Peña, 2007) (fig. 5.2).
En la mayoría de los ejemplares conocidos, sal-

vo alguna excepción, se trata de reparaciones de alfarero –o de otro especialista asociado–, lo que se puede deducir por el alto porcentaje de piezas; porque el patrón de fracturas se corresponde en general con el sistema de construcción mediante placas o rollos, por cuyas uniones defectuosas se abrieron durante el secado; porque es necesario el empleo de un material cuya manipulación requiere medios técnicos específicos y, por último, porque está claro que sería imposible realizar las intervenciones durante el uso, al menos en el caso de los dolia defossa, que sólo se habrían podido soldar por el interior y con mucha dificultad, dada su posición vertical y el uso de un material líquido que difícilmente se podría mantener en el lugar deseado.

En la mayor parte de los casos, las fracturas se ampliaron por su pared externa, retallándolas en forma de «V» para regularizar las paredes de unión, facilitar la inclusión del plomo y lograr una mayor superficie de unión. Rando (1996) indica que esto habría sido muy difícil con la pieza ya cocida, por lo que defiende que estos canales se realizaban en las zonas que se abrían durante el proceso de secado, al igual que los cajeados para las espigas asociadas, cuando la cerámica aún se encontraba en textura de cuero; posteriormente, el plomo se vertía tras la cocción, con los vasos aún calientes. El mismo autor menciona también que ya los pithoi griegos se reparaban de este modo pero no conocemos ejemplos salvo, quizá, el mencionado caso de Lindos pero la imagen de que disponemos no permite apreciarlo con claridad.

En los años sesenta del siglo XX, Klein ofrecía una detallada explicación de cómo unir fragmentos de cerámica con estaño fundido, excavando previamente un canal, como en el caso de los dolia romanos (Buys y Oakley, 1993: 66).

III. Refuerzo y consolidación

Consiste en la aplicación de una materia externa que proporcione un sostén estructural a cerámicas que lo requieran, a causa de fallos de fabricación o debilitamiento por el uso (desgaste, grietas, fracturas). Los elementos metálicos se incluirían en el apartado III.B. de aplicaciones postcocción. No son muy frecuentes pero hay que tener en cuenta que muchas veces los sistemas de unión o sujeción ejercen también una función de refuerzo en piezas fragmentadas o agrietadas aunque se encuentren comprendidos en el primer tipo. El único caso localizado es la citada grapa-placa de plomo presentada por Zanelli (1997) que cumplía ambos cometidos (ver fig. 4.5.). Es seguro que esta técnica se empleaba también en las reparaciones populares pero no disponemos de ejemplos conocidos.

IV. Reintegraciones

Para el relleno de partes faltantes se ha utilizado numerosos materiales, fundamentalmente arcilla, yeso, masillas adhesivas o trozos de cerámica cocida, entre otros. Los ejemplares localizados con reintegraciones exclusivamente metálicas (tipo IV.D.) son realmente curiosos e interesantes. Los más antiguos localizados son un vaso de almacenamiento de Geraki, Grecia (siglos IV-III a. C.), cuya base tiene ocluida una falta con plomo fundido (Dooijes y Nieuwenhuyse, 2007) (tipo IV.D.1) (fig. 5.3) y un recipiente de la Necrópolis de Ringe Parish, en Dinamarca, de final de la Edad del Hierro que menciona Madsen (2009: 85), que había perdido una parte del borde y fue sustituida por una placa de bronce curvada, sujeta con pequeños clavos del mismo material, que actualmente no se conserva (tipo IV.D.2) (fig. 5.4).

Los restauradores, fundamentalmente desde el siglo XIX, han empleado de forma habitual armazones metá-



Figura 5.2. *Dolium* romano con reparaciones de plomo como adhesivo, procedente del pecio de Diano Marina (Rando, 1996: fig. 7 tras haber eliminado las lañas precedentes. Fuente: Larney (1978: 84).



Figura 5.3. Sección de un *pithos* con una reintegración de plomo fundido en la base, procedente de las excavaciones de Geraki, Grecia. Fuente: Dooijes y Nieuwenhuyse (2007: fig. 7).

licas para sujetar o reforzar las reintegraciones de masillas de yeso o carbonato cálcico. Solían ser de alambre de hierro, latón o cobre –Ris-Paquot (1872: 32) proscribía totalmente el primero, dada su conocida mala respuesta frente a la humedad– y servían de base sobre todo para las asas y otros elementos con relieve (figs. 6.1 y 6.2) y para la reintegración de grandes superficies, como podemos ver en las ilustraciones de Ris-Paquot o en piezas del Museo Nacional de Cerámica de Valencia[6] (fig. 6.3); a veces estas estructuras metálicas de refuerzo se colocaban de forma externa (fig. 6.4). También era frecuente la refacción artística de elementos, como asas, cuellos o pies, con materiales nobles (tipo IV.D.4); podemos citar como ejemplos un jarrón del tipo de la Alhambra del Museo Nacional de Estocolmo (Fabbri y Ravanelli, 1993) (fig. 7.1) o una botella turca del siglo XVI (Buys y Oakley, 1993) (fig. 7.2).

En el campo etnográfico, al igual que en la Prehistoria, también se rellenaban las pequeñas faltas con plomo, estaño, o una aleación de ambos, fundido (http://www. entredosamores.es/campo%20de%20criptana/textocriptana5.html, 10/08/2011) (tipo IV.D.1) o se utilizaba la técnica del «taponado», que consistía en ocluir pequeñas faltas con dos plaquitas metálicas, una a cada lado de la pared del vaso, unidas entre sí mediante un alambre o, incluso, un tornillo con tuerca (tipo IV.D.3); en Galicia, con una prolongada tradición de lañadores, se comercializaba este sistema, realizado de forma industrial, para repa-

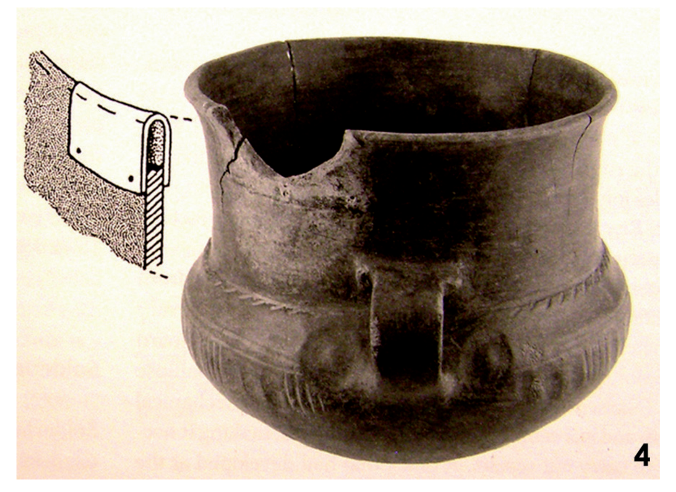


Figura 5.4. *Vaso con el borde reintegrado con una plaquita metálica, de la Necrópolis de Ringe Parish, Dinamarca, (MADSEN, 2009: fig. 3.2).*

raciones domésticas hasta fecha reciente (Echevarría, 2006: 84).

Por último, aunque más bien se trata de un acabado decorativo y no una reintegración propiamente dicha, no quisiera dejar de mencionar por su significado y su carácter artístico, el caso de unas copas áticas de figuras rojas encontradas en una tumba principesca de Klein Aspergle con reintegraciones enmascaradas con hojas de oro lanceoladas en el estilo de la Tène. Desconocemos el material empleado para el relleno de las lagunas pero la evidente intención estética de la reparación, la utilización de un metal precioso y la aplicación de una técnica artística local indican claramente el altísimo valor material que los celtas atribuían a estos objetos y denotan una apropiación cultural de los mismos (Berducou, 2010: 13) (fig. 7.3). En este grupo se engloba también la técnica realizada en China y Japón, denominada «Urushi» o «Kintsugi», respectivamente, documentada desde el 2500 a. C. para la reparación de cerámica (Koob, 1998), aunque los casos que conocemos se corresponden ya con los siglos XVI y XVII. Los fragmentos se pegaban con laca urushi, compuesta a partir de la resina del árbol asiático Rhus vernicifera y el adhesivo se solía cubrir con polvo de oro bruñido, de forma que parecía que los trozos se habían soldado con oro fundido (fig. 7.4). Las piezas así restauradas llegaron a ser muy apreciadas por la sociedad debido a su bello y llamativo aspecto.

A partir de los datos precedentes, hemos observado que algunas de las técnicas y materiales empleados a lo largo de la Historia se circunscriben a épocas concre-

[6] Datos ofrecidos por la restauradora del Museo Nacional de Cerámica, doña. Teresa Valtueña, a quien desde aquí queremos mostrar nuestro agradecimiento.



Figura 6.1. Ilustración de un aguamanil de casco con armazón de latón preparada para la reintegración de zonas perdidas. Fuente: Ris-Paquot (1872: pl. 5).



Figura 6.2. Jarra con la estructura de alambre de una antigua reintegración en el asa. Fuente: Cavari (2007: fig. 37).



Figura 6.3. Reintegración eliminada de una pieza cerámica, en la que se distingue la estructura de alambre que la sostenía. Museo Nacional de Cerámica y de las Artes Suntuarias «González Martí», Valencia. Fotografía: Dávila.



Figura 6.4. Crátera de figuras rojas con estructura externa de alambre por el interior. Museo de Bolonia. Fotografía: Dávila.

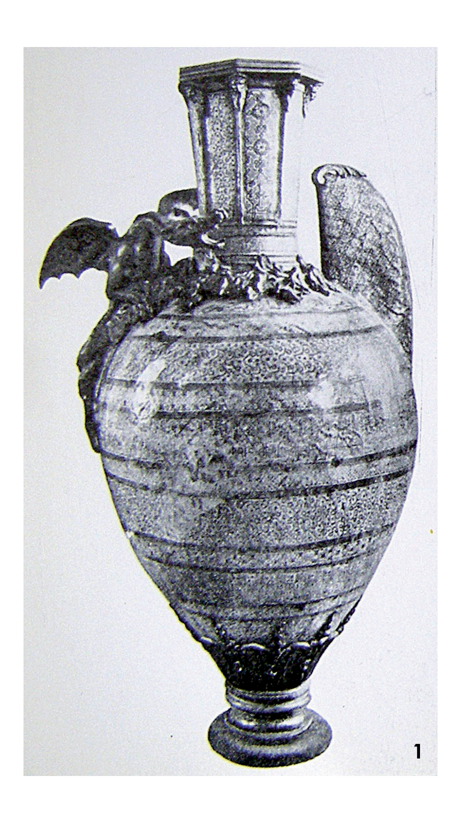


Figura 7.1. Jarrón hispano-morisco del tipo de la Alhambra con reintegraciones de bronce dorado de fecha indeterminada en el pie y el asa, fotografiado en 1903. Fuente: Fabbri y Ravanelli (1993: 42: fig. 14a).

tas, por lo que es posible obtener datos cronológicos, por el momento de carácter muy general, estudiando las características de la reparación. Así, de forma muy resumida, los sistemas de unión por presión, en sus diversas formas, aparecen en todas las épocas; los de taladro único, doble taladro simple o compuesto con plomo y bronce, taladro múltiple, cajeados y adhesiones con plomo fundido parecen asociarse a las culturas grecorromanas e indígenas antiguas; la laña simple de plomo permanece hasta la Edad Media, a partir de la que empieza a desarrollarse la de hierro fundido, para hacerse con alambre industrial desde el siglo XIX; las espigas interiores se emplean sobre todo por los restauradores a partir de los siglos XVIII y XIX y su uso continúa hasta la actualidad; las reintegraciones con plaquitas de bronce clavadas o remachadas son muy escasas y antiguas mientras que los taponados con dos chapas de hierro unidas con alambre a través de una perforación son relativamente recientes; sin embargo, los rellenos con plomo fundido aparecen tanto en la Antigüedad como en el siglo XX.

Criterios

Resumen histórico

Tradicionalmente, en la restauración moderna los metales se han considerado incompatibles con la con-

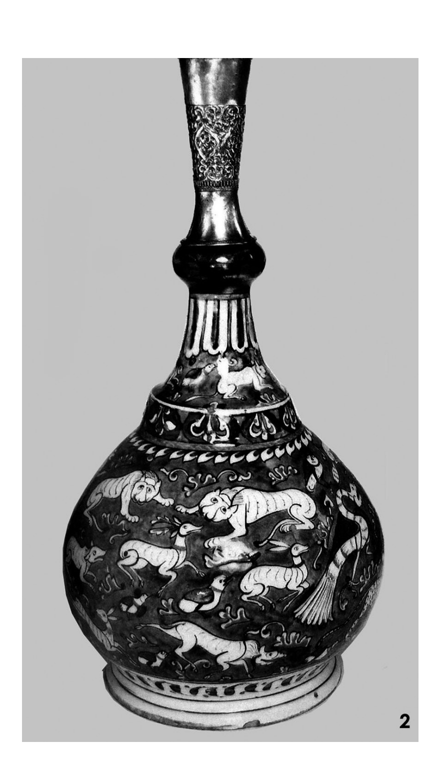


Figura 7.2. Botella de loza turca del siglo XVI, con una reintegración de plata en el cuello, probablemente del siglo XIX. Museo Victoria & Albert. Fuente: Buys y Oakley (1993: fig. 5.9).



Figura 7.3. Copa ática de figuras rojas procedente de la tumba celta de Klein Aspergle con reparaciones enmascaradas con hojas de oro. Wurttembergisches Landesmuseum, Stuttgart. Fuente: Berducou (2010: figs. 1 y 2).

servación de la cerámica, fundamentalmente porque su mayor dureza podía erosionar la pasta y porque su oxidación producía manchas, con el consiguiente efecto antiestético. Por estos motivos, los elementos metálicos empleados para la reparación y restauración de cerámica han sido eliminados de forma sistemática –y lo siguen siendo– por generaciones de restauradores que, además, no han juzgado necesario documentar y conservar los materiales retirados, lo que ha supuesto una enorme pérdida de información. En los museos no se empleaban grapas pero se quitaban las de los vasos que llegaban lañados (fig. 8.1). En los estudios realizados a partir de piezas del Museo Arqueológico Nacional, se identifican dos periodos fundamentales en los años cuarenta y luego en los setenta, en los que se eliminó gran parte de las restauraciones antiguas en cerámica, sustituyéndolas por otras modernas (fig. 8.2). En el primer caso es posible relacionar los trabajos con la restauración de los numerosos vasos dañados durante la Guerra Civil, por lo que, en cierto modo, fue algo condicionado pero indudablemente influido por las teorías de Atenas (fig. 8.3). Los tratamientos de los años sesenta-setenta ya se correspondían con los criterios asociados a la veracidad histórica, a la museografía moderna y al empleo de los nuevos materiales sintéticos que obligaban a reemplazar las viejas intervenciones, muchas veces poco estéticas y con evidentes falseamientos, por otras ajustadas a los nuevos tiempos. Estos años «[...] se caracterizaron por una mayor actuación sobre los objetos y la aplicación masiva de los nuevos productos que habían sido descubiertos por la industria química» (Alonso López, 1998: 163). Todas las piezas debían recibir algún tipo de tratamiento, casi de forma obligada, aunque no resultara imprescindible para su conservación.

Si analizamos la bibliografía especializada desde la segunda mitad siglo xx, podremos observar toda la evolución del proceso. Coremans (1969: 15) opinaba que «la restauración se puede considerar fundamentalmente como una operación quirúrgica, destinada en particular a la eliminación de las adiciones posteriores y a reemplazarlas por materiales mejores, llegando, si llega el caso, a la recuperación de eso que se llama, dicho sea de paso de manera algo incorrecta, el estado original». En las décadas siguientes se detecta una cierta confusión, ya que autores como Larney (1975), André (1976) o Grayson (1985), por un lado defienden los nuevos criterios pero, por otro, continúan aplicando prácticas antiguas, como amplias reintegraciones escasamente detectables o eliminación sistemática de las restauraciones anteriores, con explicaciones detalladas sobre las técnicas para retirar las lañas, por ejemplo, sin considerar siquiera su eventual conservación. Mientras, surgen las primeras voces en su defensa: Williams, restaurador del Museo Británico, escribía en 1988 (p. 147): «Las reparaciones antiguas son de interés histórico o arqueológico y la



Figura 7.4. Cuenco japonés restaurado con laca urushi. Museo Internacional de Cerámica de Faenza (Italia). Fotografía: Dávila).





Figuras 8.1. y 8.2. Jarra medieval de la fig. 3.3, con las lañas eliminadas tras su restauración. Fotografía: MAN. Olpe de figuras negras con los taladros de las lañas tapados. Altesmuseum, Berlín. Fotografía: Dávila).

ética de su eliminación durante la conservación está en discusión» y, en España, Amitrano (1986: 76-77) indicaba que:

> «En algunos casos la diferencia entre lo original y lo añadido es tan sutil que lleva a que tanto uno como otro deban conservarse arbitrando sistemas, ya sean de montaje o de exposición, que posibiliten al observador su reconocimiento [...] y si bien en algunas oportunidades la solución estriba en la eliminación de todo aquello que fue añadido, en otros esta eliminación equivale a la pérdida de un documento, en muchos casos tan valioso como el que oculta».

En los años noventa ya las cosas empiezan a cambiar, en el sentido de que, aunque continúa la tendencia a la supresión de las intervenciones antiguas, los profesionales comienzan a plantearse dudas y a tener la necesidad de justificarla por motivos de conservación. Así, Berducou (1990: 7) decía que

> «El problema de una limpieza se complica aún más cuando un bien cultural llega a nosotros transformado por intervenciones anteriores que se han degradado, que lo perjudican o que lo enmascaran, imponiéndonos una lectura hoy día discutible; entonces hay que plantearse una eventual «de-restauración [...]. Este sacrificio es también un compromiso entre la necesidad de acceder al objeto que se conserva y el deseo de no perder nada de lo que le atañe o de la información que porta, aunque sea de forma indirecta, en este caso, su historia material» y poco después, añadía: «hoy día sabemos que ciertos materiales utilizados como revestimientos protectores, adhesivos, consolidantes o para rellenar lagunas, al envejecer pueden dar lugar a sustancias susceptibles de degradar la materia original del objeto con la que están en contacto: no es, pues, sólo por cuestiones estéticas o históricas por lo que deba plantearse la eliminación de una restauración antigua sino que también deben considerarse cuestiones de conservación» (Berducou, 1990: 8).

En el mismo sentido, Acton y Mcauley afirmaban en 1997: «En algunos casos no será necesario extirpar





Figuras 8.3. y 8.4. Jarrón hispano-morisco de la figura 6.3 con la pieza del asa retirada, fotografiado en 1951. Fuente: Fabbri y Ravanelli (1993: 42, fig. 14c). Ilustración sobre el método para extirpar lañas. Fuente: Buys y Oakley (1993: fig. 6.8a).

las grapas metálicas (si forman parte intrínseca de la historia del objeto). De todos modos, si ya no cumplen su cometido porque son inestables y están manchando la cerámica, será mejor retirarlas». También en estos años perduran aún las diferencias entre las escuelas anglosajona y mediterránea. Si escogemos, por ejemplo, los manuales de Buys y Oakley y de Fabbri y Ravanelli, ambos de 1993 y dos de las obras de consulta más utilizadas actualmente para la restauración de cerámicas, podemos detectarlas. En el primero, las autoras dedican medio capítulo a describir las restauraciones antiguas y uno entero a los procedimientos para eliminarlas (fig. 8.4) y, aunque reconocen que algunas pueden tener un «interés intrínseco o estético», sólo recomiendan conservar muestras para que no se pierda la información que contienen si, por alguna razón hubiera que eliminarlas. Fabbri y Ravanelli destinan más de un tercio del libro a las diferentes técnicas históricas en una interesantísima investigación y presentan una mayor disposición a conservar los casos históricos, siempre que no perjudiquen al original.

Es fácil observar que, con la excepción de voces aisladas, la tendencia general en la década final del pasado siglo era la de justificar la eliminación de antiguas intervenciones cuando afectaban a la conservación, la veracidad o el valor estético de las piezas. Como vimos al principio de este trabajo, la situación ha cambiado en los últimos años, en que empieza a extenderse el estudio de la historia de la restauración, incluyendo los vestigios arqueológicos, la evolución de técnicas y materiales e, incluso, las biografías de los antiguos restauradores.

Propuesta de actuación ante las intervenciones antiguas

A la hora de tomar decisiones, debemos considerar que hay dos tipos de criterios, unos que podemos denominar fundamentales, primarios o de base, cuya observancia afecta a la integridad y a la conservación del bien. Su incumplimiento tiene consecuencias irreversibles o de muy difícil solución, puesto que entrañan la pérdida de materia, de información o de valores. Por otro lado existen los criterios secundarios o estéticos que afectan básicamente al aspecto final del bien y, aunque pueden influir en su conservación, suelen ser reversibles. Como máxima general y obvia podemos afirmar que lo que añadimos siempre se puede eliminar o sustituir pero lo que quitamos desaparece para siempre.

El problema más importante relacionado con las intervenciones antiguas es la cuestión de qué criterio seguir a la hora de eliminarlas o no. Es imprescindible investigar cada caso concreto antes de tomar una decisión, ya que existen numerosos argumentos a favor y en contra. La eliminación de una restauración antigua de una cerámica, independientemente de su pertinencia o no, siempre entraña una serie de riesgos, tanto de carácter físico como inmaterial, motivo ya suficiente para plantearse de forma razonada si se debe llevar a cabo, en qué medida y cómo; a esto se añade el hecho de que muchas restauraciones, por su antigüedad, calidad u originalidad han llegado a formar parte histórica integrante de la pieza y aportan una información y documentación de gran relevancia. También existen, por supuesto, numerosas razones para eliminar o sustituir viejas intervenciones, fundamentalmente por cuestiones de conservación, de veracidad histórica o estéticas. Sin embargo, muchas veces retiramos elementos sólo para reemplazarlos por otros prácticamente iguales (ver fig. 5.1.), lo que resulta una acción potencialmente dañina y totalmente innecesaria, en lo que coincidimos completamente con Secco Suardo que en su manual sobre restauración de pintura, *Il Restauratore dei dipinti*, publicado en 1894, recomendaba «*Levantar con infinita circunspección la restauración vieja, pero prefiriendo siempre la restauración antigua, aunque mala, a la necesidad de una nueva restauración, aunque buena. Parar a tiempo y actuar lo menos posible*» (Ruiz de Lacanal, 2004: 192).

Nuestra propuesta de actuación frente a las reparaciones y restauraciones previas incluye cinco fases bien definidas: identificación de las características y tipología de la intervención, valoración de sus cualidades o interés en diversos aspectos, evaluación de la influencia en la conservación de la pieza y en la información que porta, cálculo de los riesgos que entrañaría su conservación o su eliminación y propuesta de actuación adecuada a las conclusiones alcanzadas.

1. Identificación: la primera fase consistiría en la realización de un estudio previo exhaustivo de la intervención, por supuesto, como complemento al de la pieza, su estado de conservación, etc., con el fin de ser capaces de conocerla y clasificarla (clase de intervención, tipología de técnicas y materiales), describirla y, si es posible, encuadrarla en un momento cronológico o en un contexto determinado. Por principio, las reparaciones arqueológicas e históricas –

artísticas o etnográficas– deben conservarse siempre porque es innegable que forman parte intrínseca de la historia de los objetos y constituyen una huella de uso de primera magnitud que incrementa su valor en lugar de depreciarlo, como tradicionalmente se ha considerado. En el caso de las arqueológicas, su identificación no ofrece dudas, dado que la cerámica ha aparecido así en la excavación, pero en el de las históricas la investigación debe realizarse de forma minuciosa, ya que muchas veces es muy difícil discernir si estamos ante una reparación de época o una restauración posterior. Por este motivo es tan importante contar con un sistema de clasificación y tipología de las intervenciones que acuda en nuestra ayuda.

2. Valoración: una vez clasificada la intervención, en la medida de lo posible, y establecidos lo tipos técnicos y materiales en los que se encuadraría, habría que interpretar la información potencial que se puede extraer desde distintos puntos de vista. En su aspecto arqueológico o histórico puede ofrecer datos de carácter social, económico, técnico, estético, espiritual, etc. Por otro lado, careciendo de los valores anteriores, también podría tener relevancia en la historia de la conservación-restauración o poseer cualidades o mérito artístico propios suficientes para considerar su conservación.
3. Evaluación: la influencia de tratamientos anteriores en la conservación de la cerámica ha sido, como se ha visto, el principal argumento esgrimido a favor de su eliminación, debido a problemas como aporte de productos nocivos (ácidos, óxidos, sales, colas endurecidas, etc.); riesgo de rotura (tensiones, deterioro de adhesivos); excesivo peso (materiales inadecuados o de grosor excesivo); manchas (clavos, tornillos y otros enganches metálicos), falseamientos históricos (cambios de color, reintegraciones excesivas o inapropiadas); ocultación de zonas originales (exceso de reintegración, repintes); dificultad, alteración o distorsión de su lectura, o presencia de elementos antiestéticos (restos de adhesivos, barnices amarillentos, integraciones cromáticas inadecuadas), entre otros muchos que dependen de cada situación y objeto.
4. Cálculo de riesgos: toda intervención profunda supone una importante agresión, sobre todo si el estado del objeto es frágil o si incluye la retirada de fuertes adhesivos o productos empleados para la reintegración. Muchas veces un soporte o intervención ha llegado a tal nivel de estabilidad que se ha creado una interrelación que sería dañino destruir, puesto que supondría obligar al objeto a adaptarse de nuevo y se podría provocar cambios importantes e irreversibles. Muchas veces el daño que se produce al eliminar una restauración anterior es mayor que el que ésta podría ocasionar en el original. Por otro lado, con frecuencia es más interesante, por la información que aporta, conservar un vaso con falsificaciones o compuesto a partir de diversas piezas que obtener varias «bolsitas» con fragmentos inconexos, sin contexto ni significado alguno; en este caso bastaría con acompañar el objeto con los datos e imágenes obtenidos a partir del estudio del conjunto y las explicaciones correspondientes, que también resultan de gran interés para el público no especializado.
5. Propuesta: organizadas en el orden indicado, cada una de estas fases podría finalizar el proceso o pasar a la siguiente, en función de los resultados obtenidos. Así, una intervención indudablemente arqueológica, histórica, que aporte datos de interés o que presente características técnicas o artísticas relevantes deberá ser conservada. Sólo si existen dudas o no se corresponde con ninguna de las citadas particularidades, se estudiará su influencia en la conservación o en alguno de los demás aspectos tratados. Si ésta resulta claramente negativa, se evaluarán los riesgos que su eliminación supondría para la integridad de la pieza y sólo en el caso de que el riesgo no supere las ventajas, podrá plantearse el nuevo tratamiento. Evidentemente, no nos encontramos ante una decisión drástica de «todo o nada» y, dependiendo de las conclusiones de los estudios previos, podremos proponer intervenciones parciales que permitan conservar la información y los elementos más importantes, eliminando partes de las antiguas restauraciones y conservando otras (fig. 8.5).

A veces basta con retirar las zonas de reintegración que cubren un original o modificar el color virado con los años. En el caso de los materiales metálicos puede resultar una decisión compleja por la acción

continuada de sus propios mecanismos de corrosión, puesto que los productos de alteración aumentan de tamaño y pueden ocasionar tensiones y roturas, por un lado, y generar manchas, por otro. Sin embargo, en el ambiente controlado de un museo es difícil que estos procesos avancen mucho. También en este terreno existen soluciones intermedias, como la que proponían Lacoudre y Dubus, ya en 1988, de extraer los elementos de metal, tratarlos y volverlos a colocar aunque se trata de una acción agresiva y, en general, es raro que se produzcan nuevos daños. En cualquier caso, las opciones son numerosas y tan solo requieren de un exacto conocimiento de la pieza, un planteamiento razonado crítico y, por supuesto, el sentido común, la prudencia y la sensibilidad inherentes a la profesión de conservador-restaurador.

Conclusiones

El conocimiento constituye, como es bien sabido, el primer paso para la conservación del patrimonio. La falta de documentación tiene como consecuencia la pérdida de información sobre la propia pieza y sobre las técnicas y materiales empleados por los antiguos restauradores, por lo que, independientemente de la decisión que se adopte, la toma exhaustiva de datos por todos los medios posibles será un requisito absolutamente imprescindible.

Como decíamos al principio, este es un trabajo preliminar de carácter general con el que intentamos contribuir a la difusión de este interesante aspecto de la conservación-restauración al que nunca se ha prestado la atención que merece. Pensamos que la elaboración de una clasificación de las intervenciones y de una tipología de técnicas y materiales contribuirá a mejorar el conocimiento y la identificación de las mismas, de cara a su futuro tratamiento. Por otro lado, hay que tener en cuenta que gran parte de los ejemplares estudiadas solamente se han podido observar en fotografías o a través de vitrinas, por lo que sólo se conoce una parte de los elementos metálicos y queda pendiente un estudio más profundo, en el que sería imprescindible, además, poder realizar análisis de la composición de las aleaciones, lo que serviría para completar en la medida de lo posible la tipología presentada.

La propuesta de criterios en cinco fases que aquí se presenta –identificación, valoración, evaluación, cálculo de riesgos y propuesta de intervención– pretende constituir una herramienta conceptual y práctica para el especialista que deba enfrentarse al tratamiento de una pieza cerámica previamente reparada o restaurada. La aplicación de esta metodología, por tanto, puede constituir un elemento de apoyo y ayuda a la hora de tomar –y justificar– decisiones, muchas veces difíciles y complicadas.

En definitiva, la casuística que puede surgir es abundante y variada y lo más importante es comenzar un trabajo sistemático de recopilación de datos y adoptar una nueva actitud, basada en una formación más adecuada y en la elaboración de protocolos de actuación, tanto por parte de conservadores de museos, arqueólogos e historiadores del arte como de los conservadores-restauradores, que facilite la identificación y conservación de los testimonios que llegan hasta nosotros y de cuya transmisión somos responsables.



Figura 8.5. Fotografía con luz ultravioleta de un ánfora panatenaica con taladros de lañado de época y parcialmente falsificada en una restauración del siglo XVIII-XIX, en la que el restaurador moderno decidió conservar el montaje anterior, eliminando tan solo los repintes de la zona original. Museo Arqueológico Nacional . Fotografía: Dávila.

Bibliografía

Acton, L., y Mcauley, P. (1997): *Restauración de loza y porcelana*. Barcelona: Gustavo Gili.

Alonso López, María José (1998): «Conocer para conservar, conservar para conocer». *Actas de los VIII cursos monográficos sobre el patrimonio histórico (Reinosa, julio-agosto, 1997)*. Edición de José Manuel Iglesias Gil. Reinosa: Universidad de Cantabria, Servicio de Publicaciones, pp. 131-140.

Ambers, J.; Higgitt, C.; Harrison, L., y Saunders, D. (2009): *Holding it all together. Ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation. Proceedings of a conference (British Museum, London, 21-22 February 2008)*. London: Archetype Publications in association with The Bristish Museum.

Amitrano Bruno, Raúl (1986): «La necesidad de unos criterios básicos de actuación para conservar o restaurar nuestro patrimonio». *Koiné*, n.º 1, pp. 14-17.

Andrè, Jeal Michel (1976): *Restauration de la cèramique et du verre*. Fribourg: Office du Livre.

Bandini, Giovanna (2002): «Forma ed immagine: ossia ulteriori considerazioni sulle lacune nelle ceramiche». *Rivista dell'Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze*, n.º 14. Florencia, pp. 108-120.

Berducou, Marie Claude (ed.) (1990): *La conservation en archéologie:* La conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation- restauration des vestiges archéologiques. Paris: Masson.
—(2010): «Bref voyage dans le passé du passé. Continuité et ruptures dans l'histoire de la conservation du patrimoine». *Technè: Une perfection dangéreuse. La restauration des vases grecs, de Naples à Paris, xviiie-xix siècles*, n.º 32, pp. 11-17.

Buys, S., y Oakley, V. (1993): *Conservation and restoration of ceramics*. Oxford: Butterworth-Heinemann

Camps, J., y Vallespir, A. (1998): *Excavacions a Santa Ponsa, Calvià, Mallorca: El Turó de les Abeies*. Colección La Deixa n.º1.Palma de Mallorca: Consell de Mallorca.

Canteneur S., y Morais, A. (2008): «La céramique dans le patrimoine culturel sicilien: mise en valeur et transmission des savoir-faire» (en línea). Disponible en: <http://mastertourismevtsc.numeriblog.fr/master_tourisme_valorisat/2009/07/salon-international-du-patrimoine-culturel-2008.html>. (Consulta: 30 de agosto de 2010).

Cavari, Fernanda (2007): «Conservazione e restauro della ceramica» (en línea). *Introduzione allo studio della ceramica in archeologia*. Florencia, pp. 63-86. Disponible en: <www2.archeo.unisi.it/testi/ceramica/Ceramica_05_ Cavari.pdf>. (Consulta 21 de febrero de 2001).

Coremans, Paul (1969): «Problems of conservation in museums: the training of restorers». *Travaux et Publications*, n.º 8. París: ICOM, pp. 7-32.

Cruz Lara, A., y Magar, V. (2000): «Algunos aspectos de la historia de la restauración de los objetos cerámicos en México: materiales, procesos y criterios» (en línea). *El correo del Restaurador, nueva época,* n.º 5: Material cerámico. Disponible en: <www.inah.gob.mx/ core/htme/core007010506.html>. (Consulta19 de abril de 2006).

Dávila Buitrón, Carmen (1997): «Estudio técnico de un ascos de Canosa del tipo 'de Escila'». *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*, t. xv, n.º 1 y 2, pp. 91-94.
— (2004): «Estudio de los procesos de conservación y restauración de la crátera de la necrópolis de Tútugi (Galera), n.º 32.714 del Museo Arqueológico Nacional». *La necrópolis ibérica de Galera (Granada). La colección del Museo Arqueológico Nacional*. Edición de Juan Pereira y Teresa Chapa. Madrid: Ministerio de Cultura, pp. 255-270.

Dooijes, R.; Burghout, F.; Düring, M. H., y Nieuwenhuyse, O. P. (2007): «Restorations on the Late Uruk pottery of Jebel Aruda –old and new». *Leiden Journal of Pottery Studies*, n.º 23, pp. 61-77.

Dooijes, R., y Nieuwenhuyse, O. P. (2007): «Ancient Repairs: Techniques and Social Meaning». *Konservieren oder restaurieren, die restaurierung griechischer vasen von der antike bis heute.* Edición de Martin Bentz y Ursula Kästner. 3er supl. del CVA. Alemania, Múnich, pp. 15-20.
— (2009): «Ancient repairs in archaeological research: a Near Eastern perspective». *Holding it all together. Ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation (British Museum, London, 21-22*

February 2008). Edición de Janet Ambers, Catherine Higgitt, Lynne Harrison y David Saunders. London: Archetype Publications in association with The Bristish Museum, pp. 8-12.

Duistermaat, Kim (2007): «The pots and potters of Assyria. Technology and organization of production, ceramic sequence, and vessel function at Late Bronze Age Tell Sabi Abyad, Syria». *Papers on archaeology of the Leiden Museum of Antiquities*, vol. 4. Leiden, Holanda.

Echevarría Alonso-Cortés, Enrique (2006): «Arqueología y etnografía de la laña y de la conservación de cerámicas». *Pátina*, *época II*, n.º 13-14, pp. 75-86.

Fabbri, B., y Ravanelli Guidotti, C. (1993): *Il Restauro della cerámica*. Florencia: Nardini.

Gañán Medina, Constantino (1999): *Técnicas y evolución de la imaginería polícroma en Sevilla*, Sevilla: Universidad de Sevilla.

Garachon, Isabelle (2011): «From Mender to restorer: some aspects of the history of ceramic repair». *Glass and ceramics conservation 2010. Interim meeting of the ICOM-CC Working Group (Corning, N. York, 3-6 october 2010)*. Edición de Hannelore Römich. ICOM-CC and Corning Museum of Glass.

García Lozano, L. M., y Rodríguez Larrota, M. A. (2002): «Los deterioros y las reparaciones tempranas en la cerámica precolombina colombiana». *Cuadernos de Taller*, n.º 2. Bogotá, pp. 36-45.

Grayson, Joan (1985): *Riparazione e restauro di ceramiche e porcellane*. Milano: Il Castello.

Horie, Charles V. (1987): *Materials for conservation: organic consolidants, adhesives and coatings*. London: Butterworths.

Howorth, John (1900): *The art of repairing and riveting glass, china and earthenware*. London: Scott, Greenwood & Co.

Klein, William K. (1962): *Repairing and restoring china and glass: the Klein method*. New York: Harper & Row.

Koob, Stephen P. (1998): «Obsolete fill materials found on ceramics». *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 37, n.º 1, pp. 49-67.

Lacoudre, N., y Dubus, M. (1988): «Nettoyage et dégagement des agrafes au Musée National de Céramique à Sèvres». *Studies in Conservation*, vol. 33, n.º 1, pp. 23-28.

Larney, Judith (1978): *Restoring Ceramics*. London: Barrie & Jenkins.

Leland, Charles G. (1896): *A manual of mending and repairing*. London: Chatto & Windus.

Lucas, Alfred (1926): *Ancient egyptian materials and industries*. London: Longman, Green & Co.

Madsen, Helge B. (2009): «Repairs in antiquity illustrated by examples from the prehistory of Denmark». *Holding it all together. Ancient and modern approaches to joining, repair and consolidation. Proceedings of a conference (British Museum, London, 21-22 February 2008)*. Edición de Janet Ambers, Catherine Higgitt, Lynne Harrison y David Saunders. London: Archetype Publications in association with The Bristish Museum, pp. 83-88.

Masschelein-Kleiner, Liliane (1985): *Ancient binding media, varnishes and adhesives*. Roma: ICCROM.

Moreno Cifuentes, M. A., y Dávila Buitrón, C. (1995): «Estudio de antiguas intervenciones de restauración en los diferentes tipos de objetos, llevadas a cabo en el Museo Arqueológico Nacional desde su fundación. Evolución de los criterios y productos empleados». *Actas del X Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Cuenca, 29 de septiembre - 2 de octubre de 1994)*. Cuenca, pp. 337-348.

Museo Arqueológico Nacional (1992): *El Mundo micénico. Cinco siglos de la primera civilización europea, 1600-1100 a. C. Catálogo de la exposición (Madrid, Museo Arqueológico Nacional,* enero-febrero de 1992). Madrid: Ministerio de Cultura. Dirección general de Bellas Artes y Archivos. Centro Nacional de Exposiciones.

Nadalini, Giampaolo (2007): «Restauri antichi su ceramiche greche. Differenziazione dei metodi». *Konservieren oder restauriere, die restaurierung griechischer vasen von der antike bis heute*. Edición de Martin Bentz y Ursula Kästner. 3er supl. del CVA. Alemania, Munich, pp. 29-34.

NIEUWENHUYSE, Olivier P. (2009): «The prehistory of pottery restoration» (en línea). *ICOM WG Glass and Ceramics* Newsletter, n.º 17 . Disponible en: <http://www.icom-cc.org/54/document/the-prehistory-of-pottery-restoration/?id=535 >. (Consulta: 31de marzo de 2011).

NIEUWENHUYSE, O. P., y DOOIJES, R. (2008): «A new life for old pots. Early pottery repairs from 7th millennium Tell Sabi Abyad (northern Syria)». *Leiden Journal of Pottery Studies*, n.º 24, pp. 159-170.

PARSONS, C. S. M., y CURL, F. H. (1963): *China mending and restoration*. London: Faber & Faber.

PEÑA, Theodore J. (2007): *Roman pottery in the archaeological record*. New York: Cambridge University Press.

PFISTERER-HAAS, Susanne (1998): *Wenn der topf aber nun ein Loch hat… Restaurierung griechischer keramik in antike und neuzeit*. Leipzig: Universitätsverlag.

PRONI, Francesco (1931): «La técnica del restauro delle ceramiche». *Faenza*, vol. 19, n.º 2-3, pp. 33-34.

RANDO, Giuseppe (1996): *Le antiche riparazioni in piombo sui dolia provenienti dal relitto della nave romana del golfo di Diano Marina* (en línea). Disponible en: <http://www.pinorando.com/atti.php?language=ita>. (Consulta: 20 de enero de 2011).

RATHGEN, Fiedrich (1905): *The Preservation of Antiquities: A Handbook for Curators*. Traducción del original en alemán de 1898 *Die konservierung von altertumsfunden*. London: Cambridge University Press.

REHBEIN, Silke (1981): «Adhesives and their relation to the historical development of restoration». *Preprints ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting (Otawa,21-25 September 1981)*. Paris : The International Council of Museums, 81.11.3, pp. 1-4.

RIS PAQUOT, Oscar E. (1872): *L'art de restaurer soi-même les faïences, porcelaines, cristaux, marbres, terres cuites, grès, biscuits, émaux, etc. : suivi de la restauration des ouvrages en laque de chine et du japon et des procédés pour blanchir et teindre l'ivoire*. París: M. Laurens.

ROBSON, Maureen A. (1988): «Methods of restoration and conservation of bronze age pottery urns in the British Museum». *Early Advances in Conservation*. Edición de Vincent Daniels. British Museum Occasional Papers, n.º 65. London, pp. 141-147.

ROIG PICAZO, Pilar (ed.) (2010): *Archivo histórico de restauradores españoles*. Valencia: Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Facultad de Bellas Artes. Universidad Politécnica de Valencia.

RUIZ DE LACANAL, María Dolores (2004): *El Conservador-Restaurador de Bienes Culturales. Historia de la Profesión*. Madrid: Síntesis.

SCHONE-DENKINGER, Angelika (2007): «Reparaturen, antic oder nicht antik? Beobachtungen an rotfigurigen krateren der Berliner Antikensammlung und Anmerkungen zur verwendung geflickter gefäße in der antike». *Konservieren oder restaurieren, die restaurierung griechischer vasen von der antike bis heute*. Edición de Martin Bentz y Ursula Kästner. 3er supl. del CVA. Alemania, Munich, pp. 21-28.

SCOTT, Alexander (1926): *Cleaning and restoration of museum exhibits*. Third report upon investigations conducted at the British Museum. London.

THIAUCOURT, Paul (1868): *L'Art de restaurer les faiences et les porcelaines*. París: Aubry.

THORNTON, Jonathan (1998): «A brief history and review of the early practice and materials of gap-filling in the West». *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 37, n.º 1, pp. 3-22.

WILLIAMS, Nigel (1988): «Ancient methods of repairing pottery and porcelain». *Early Advances in Conservation*. Edición de Vincent Daniels. British Museum Occasional Papers, n.º 65. London, pp. 147-149.

ZANELLI, Franco (1997): «Considerazioni sul restauro antico e recente de oggetti ceramici alla luce di interventi di lavoratorio». *Faenza*, vol. 83, n.º 1-3. Faenza, pp. 52-57.

Estudio de las intervenciones de mantenimiento en un conjunto de bronces de época romana

Fede Petri Sancha
Empresa In situ Conservación y Restauración S. L.
fedepetri@gmail.com

Resumen

Uno de los aspectos más importantes dentro de la conservación del patrimonio arqueológico es el desarrollar planes de seguimiento periódico para controlar el estado de conservación de piezas restauradas con anterioridad. A petición del IPCE, la empresa In situ ha realizado el estudio del estado de conservación y el mantenimiento de un conjunto de bronces de época romana que habían sido intervenidos con anterioridad y que se encontraban expuestos en diferentes instituciones. A pesar de los tratamientos realizados las piezas presentaban problemas de conservación de diversa naturaleza: aparición de focos de corrosión anteriormente ocultos; envejecimiento de las capas de protección; agrietamiento de antiguas resinas; desgaste por la continua manipulación en algunas zonas, etc. Se estableció una metodología de actuación encaminada a resolver las alteraciones de las piezas para su correcta conservación, y al mismo tiempo recoger toda la información sobre la eficacia o anomalías de los tratamientos realizados en el pasado.

Palabras clave

Mantenimiento, conservación pasiva, corrosión, revisión de materiales de restauración.

Abstract

One of the main subject in archaeological conservation is developing periodic manteniance programs to insure a long-term conservation of restorated material.

Keywords

Manteniance, pasive conservation, corrosion, check of restoration products.

Introducción

En el presente artículo se recogen los trabajos realizados para el estudio sobre el estado de conservación e intervención de mantenimiento de un conjunto de bronces de época romana, el cual se realizó a petición del Instituto del Patrimonio Cultural de España.

El objetivo de estos trabajos es supervisar el estado de conservación y efectuar el mantenimiento de cuatro piezas únicas de bronce romanas, restauradas en los años 90 y conservadas en diferentes instituciones nacionales.

El conjunto de bronces se compone de las siguientes piezas:

1. Bomba hidráulica (Museo Arqueológico Nacional).
2. Estandarte de Pollentia (Museo Arqueológico Nacional).
3. Efebo de Antequera (Museo Arqueológico de Antequera).
4. Apolo de Pinedo (Museo de Prehistoria de Valencia).

A partir de una evaluación del estado de conservación en la que se evidenciaron graves deterioros, estas cuatro piezas fueron intervenidas en los años noventa en el Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, en el que efectuaron la restauración en base al estado de conservación y la realización de nuevos soportes para dotar de unidad estructural a la escultura del Efebo de Antequera y a la del Apolo de Pinedo. En la actualidad los trabajos a realizar se enmarcan dentro de una actuación a largo plazo bajo los parámetros de la conservación preventiva, fundamentalmente en lo que respecta al conocimiento del objeto y su casuística de conservación. Entendiendo ésta como la comprensión de la relación entre los diferentes estados de conservación de las piezas provocados por contextos arqueológicos diversos, las intervenciones realizadas y los materiales utilizados, y por último las condiciones medioambientales en su posterior musealización. Estos trabajos permiten comprobar a largo plazo la bondad de las intervenciones realizadas con anterioridad, así como ejercer las tareas de mantenimiento de las superficies de bronce, como la sustitución de las pátinas de protección y la eliminación de focos de corrosión. Adicionalmente, permiten corregir distorsiones puntuales antes de que representen un peligro evidente para la integridad material de la pieza.

Tratamientos efectuados en el IPCE

Las piezas de bronce que llegaron al IPCE para su restauración presentaban intervenciones anteriores, más o menos antiguas, efectuadas sin duda con la finalidad de dar protección a la superficie metálica frente a las oscilaciones de la humedad, así como diversos tratamientos de adhesión y unión de los fragmentos de las piezas.

Efebo de Antequera

Es una escultura en bronce de época romana (fig. 1) y se data hacia la primera mitad de siglo I. La escultura fue encontrada en la finca de Las Piletas de la Vega (Antequera), en 1955.

A destacar del estado de conservación de la escultura en el momento de llegar al IPCE que la pieza se encontraba recubierta por una de concreciones terrosas mezcladas con carbonatos.

También el sistema de sujeción con barras de hierro diseñado anteriormente para mantener la escultura vertical y que a la vez une el antebrazo y la pierna izquierda.

Tratamientos realizados en el IPCE

– Limpieza mecánica superficial de los restos de tierras y polvo que rodeaban al metal.

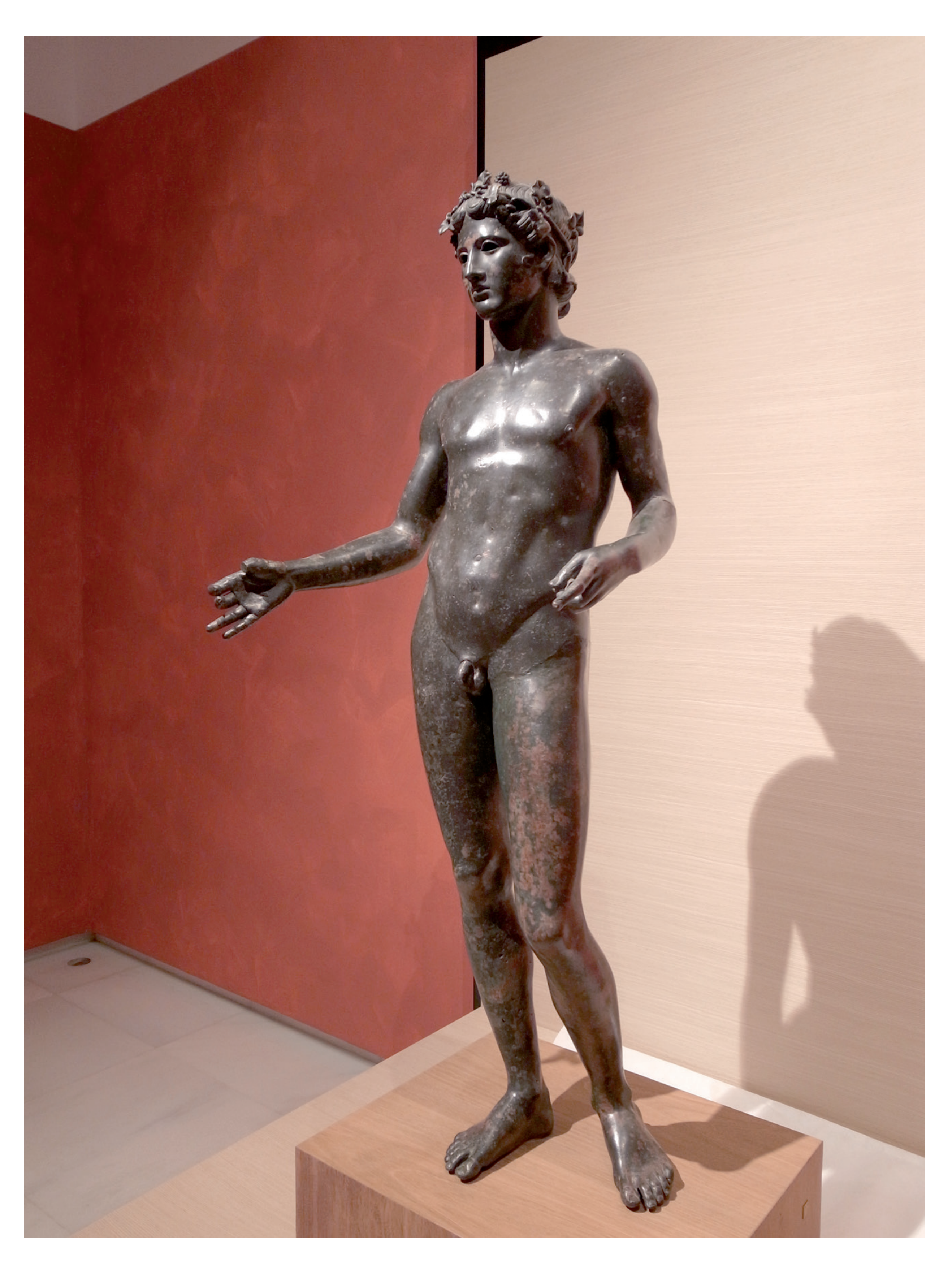


Figura 1. Efebo de Antequera. Fotografía: Fede Petri Sancha.



Figura 2. Efebo de Antequera. Estado de conservación previo a la restauración en al IPCE. Fotografía: Archivo fotográfico del IPCE.

- Limpieza mecánica para la eliminación de las concreciones de carbonato cálcico, hasta llegar a la pátina estable de tenorita (óxido cúprico CuO).
- Desengrasado con xilol.
- Inhibición con benzotriazol.
- Reintegración del dedo índice de la mano con metacrilato unido con resina epoxi.
- Sustitución del sistema de sujeción antiguo y realización de un montaje interno para mantener la escultura en pie y unir el brazo y la pierna izquierdos.
- Aplicación de las capas de protección,(figs. 2 y 3).

Apolo de Pinedo

La estatua representa la figura de Apolo (fig. 4). Es una copia romana del Apolo Delphinios, original realizado por Demetrio de Mileto al final del siglo II a. C.

Fue descubierta en 1963 en las aguas de la playa de Pinedo. El estado de conservación del Apolo de Pinedo venía determinado principalmente por su aparición en un medio marino. Tanto el exterior como el interior aparecían con adherencias marinas y depósitos silíceos. La superficie de la pieza se encontraba en un estado muy irregular, con faltas de material de grandes dimensiones, además de cavitaciones y agujeros extendidos por toda la superficie. Los focos de cloruros activos son una de las alteraciones mas graves, llegando a provocar rupturas, horadar y mineralizar parte del metal.

En una primera restauración, llevada a cabo en los años sesenta, se eliminaron los restos de concreciones marinas de la superficie, se rellenaron las lagunas con resina y fibra de vidrio, se colocaron los ojos y se realizó una protección de la superficie con resina vinílica. Otro aspecto importante fue la recuperación de la pierna derecha, separada de la escultura desde su descubrimiento.



Figura 3. Efebo de Antequera. Tratamientos de limpieza de concreciones durante la restauración en el IPCE. Fotografía: Archivo fotográfico del IPCE.



Figura 4. Apolo de Pinedo. Fotografía: Fede Petri Sancha.

Tratamientos realizados en el IPCE

- Eliminación de los restos de la película sintética de la superficie.
- Limpieza mecánica de la superficie y eliminación de los restos de concreciones calcáreas.
- Desengrasado con una mezcla de alcohol y acetona.
- Inhibición de la corrosión del metal mediante obturación de los focos de cloruros con óxido de plata y con aplicación de benzotriazol al conjunto de la pieza.
- Protección de la escultura, primero con Incralac y seguidamente con cera microcristalina.
- Para el montaje de la pierna derecha se fabricó una estructura en acero inoxidable que sirviese a la vez de soporte de la escultura y de armazón para la unión de la pierna con el resto de la escultura (fig. 5).

Estandarte de Pollentia

El estandarte (fig. 6) es una pieza única por su buen estado de conservación y por la información histórica. Fue descubierto en 1926, durante unas excavaciones arqueológicas en La Alcudia (Mallorca), y se ha fechado a finales del siglo II d. C. o comienzos del III d. C. El estandarte se encontraba restaurado anteriormente en el momento de su intervención en el IPCE.

Se apreciaban restos de cera amarillenta como protección contra la humedad y restos de adhesiones antiguos con resina, que se encontraban debilitados y agrietados, lo cuales modificaban el aspecto original de la pieza. También constaba una soldadura de plomo sellando una grieta transversal.

Otro aspecto a destacar era la presencia de numerosos puntos de cloruros activos, a pesar de que en la restauración anterior se intervino en algún punto.

Tratamientos realizados en el IPCE

- Eliminación de las capas de protección antiguas con xilol.

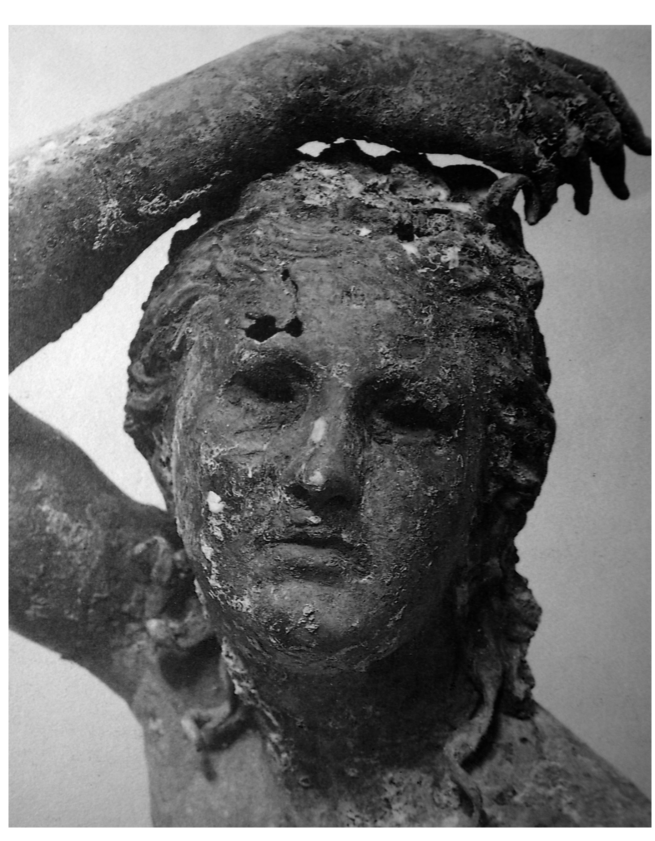


Figura 5. Apolo de Pinedo previo a la intervención en el IPCE.

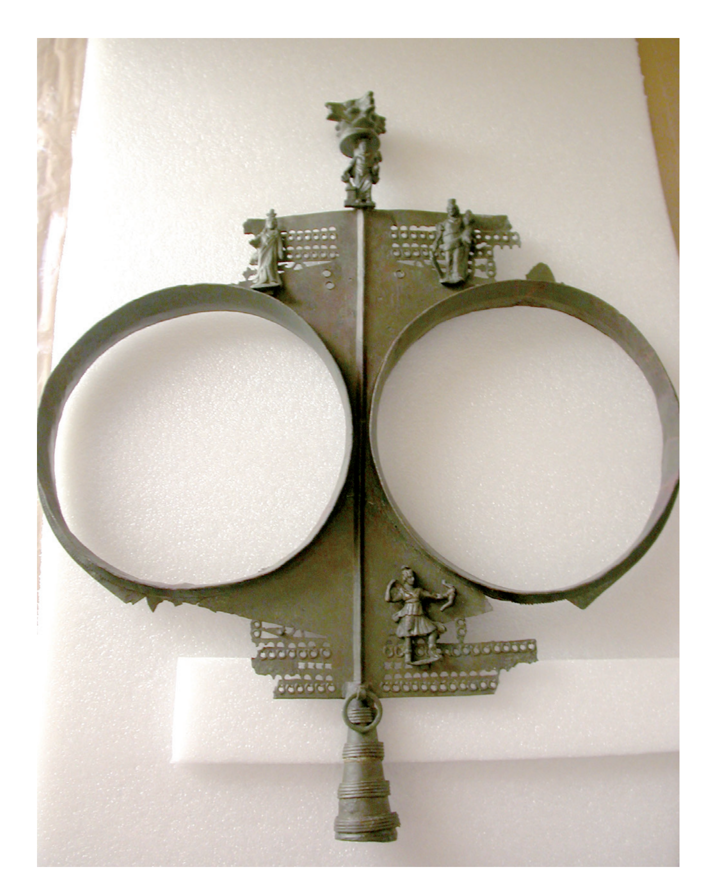


Figura 6. Estandarte de Pollentia. Fotografía: Fede Petri Sancha.

- Limpieza mecánica de la superficie y eliminación de los restos de tierras y concreciones.
- Eliminación de antiguos adhesivos, telas y elementos de unión. Se respeta la antigua soldadura de plomo en la fractura.
- Inhibición en benzotriazol.
- Limpieza y obturación de los focos de cloruros con óxido de plata.
- Refuerzo de grietas y adhesión de fragmentos mediante resina epoxi pigmentada.
- Protección final, en primer lugar con Incralac y posteriormente una mezcla de resina acrílica y cera microcristalina (fig. 7).

Bomba hidráulica

Se trata de la bomba (fig. 8) conocida como Bomba de Cetsibio, realizada en bronce a la cera perdida y pulida.

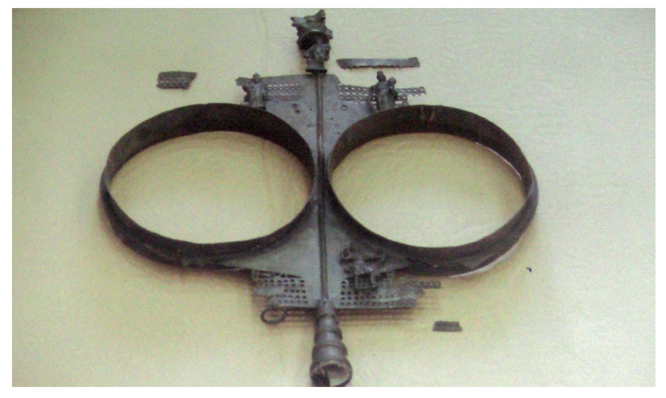


Figura 7. Estandarte de Pollentia. Durante la restauración en el IPCE. Fotografía: Archivo fotográfico, IPCE.



Figura 8. Bomba hidráulica. Fotografía: Fede Petri Sancha.

Sus dimensiones son de 93 cm de altura por 43 cm de anchura. Se data entre los siglos I-II. El hallazgo de la bomba hidráulica de bronce se produjo en la mina Sotiel-Coronada, en la provincia de Huelva hacia 1888.

La integridad de la pieza corría peligro por la inestabilidad provocada por la presencia de sales.

Adicionalmente se apreciaba la fragmentación de diferentes partes de la pieza.

Tratamientos realizados en el IPCE

- Desengrasado de toda la pieza con xilol.
- Limpieza mecánica de la superficie; eliminación de los restos de tierras y estratos de corrosión

hasta llegar a las pátinas mas estables cercanas al metal.
- Inhibición de las piezas mediante un baño de cinco días en benzotriazol.
- Limpieza y obturación de los focos de cloruros con óxido de plata.
- Secado en estufa a 60º C.
- Adhesión de fragmentos mediante resina epoxi pigmentada.
- Protección final, en primer lugar con Incralac y posteriormente una mezcla de resina acrílica (Paraloid®) y cera microcristalina (fig. 9).

Estudio del estado de conservación actual y tratamientos de conservación

Para determinar las causas de las alteraciones en las piezas de bronce se analizaron, entre otros, los siguientes aspectos:

1. Condiciones de exposición de las piezas: vitrinas, luminosidad, control de las condiciones de temperatura y humedad.
2. Traslados frecuentes de la pieza.
3. Estudio de las alteraciones presentes en la superficie de las piezas y degradación de las pátinas del bronce.
4. Estudio de las condiciones de estabilidad de las estructuras internas de las piezas que las integran.
5. Control del envejecimiento y alteración de los materiales de restauración: capas de proteccion del bronce, adhesivos, resinas, reintegraciones, etc.

Estado de conservación

Durante el estudio del estado de conservación de las piezas previo a los tratamientos de mantenimiento, se ha verificado que, en general, en superficie las pátinas del bronce permanecen estables gracias a los productos de protección aplicados y al control de las condiciones de exposición.

Se han podido establecer una serie de diferencias y de deterioros comunes.

En primer lugar, identificar la degradación provocada por la manipulación de las esculturas. En este caso, los movimientos estructurales durante los viajes han provocado el debilitamiento de la estructura interna en el Efebo de Antequera, lo que a su vez a provocado el agrietamiento de la resina de reintegración.



Figura 9. Bomba hidraulica durante la restauración en el IPCE. Fotografía: Archivo fotográfico, IPCE.

Otro factor que diferencia a las piezas es la presencia de focos de cloruros activos tras las capas de protección, especialmente en el Apolo de Pinedo y el estandarte de Pollentia. Las piezas expuestas en vitrina presentan una mayor acumulación de polvo que las que están exhibidas en salas de exposición.

Por otra parte, se han encontrado lesiones y envejecimiento de materiales muy similares, en cuanto a la superficie original de las piezas, como son:

- Envejecimiento y agrietamiento de adhesivos.
- Desgaste del metal por fricción en las zonas de contacto entre las zonas de montaje.
- Envejecimiento y desgaste de las capas de protección.

– Pequeños movimientos estructurales, con agrietamiento de las juntas de unión entre original y reintegraciones de volumen.

Estandarte de Pollentia

La pieza se encontraba expuesta en vitrina en el Museo Arqueológico Nacional (MAN), de donde fue retirada para su intervención y los trabajos de remodelación del MAN. Tras su desmontaje y estudio, la pieza padecía las siguientes patologías:

– Depósitos de suciedad superficial, principalmente polvo material altamente higroscópico que puede acelerar, en contacto con el metal, los procesos de oxidación.
– Depósitos de suciedad acumulada en las figuras decorativas y en orificios, relieves y superficies horizontales del estandarte.
– Los anillos de la base del estandarte se encontraban desadheridos, dejando ver los adhesivos utilizados para su unión, que en el momento de esta actuación habían perdido totalmente su función por envejecimiento.
– Pérdida de metal en las zonas superiores e inferiores, donde la lámina metálica es más fina y por lo tanto más susceptible a roturas, así como fragmentos despegados y deformados e, inclusive, una fractura en la zona intermedia.
– Pequeños focos de corrosión puntuales y zonas con pérdida de la pátina, que dejan la superficie metálica a la vista.
– Las intervenciones anteriores presentaban diferentes signos de deterioro, fracturas, pérdida de las propiedades físicas de las resinas, fisuras, grietas, pérdida de adhesión y alteraciones cromáticas, que las hacen más visibles confiriendo un aspecto poco adecuado a la pieza.
– En el interior de la base del estandarte permanecen restos de adhesivo blanco.

Tratamiento realizado

– Limpieza mecánica superficial:
  • Eliminación del polvo y de los depósitos superficiales mediante aspiración con boquillas adaptadas y cepillado con brochas de cerda suave de toda la superficie metálica.
  • Retirada de los restos de suciedad acumulada, mediante hisopos de madera de naranjo y perilla de aire. Para eliminar las resinas provenientes de intervenciones anteriores, se utilizaron medios mecánicos como bisturí o material de dentista.

– Retirada de capas de protección:
  • Dado que el estandarte presentaba varias capas de protección procedentes de intervenciones anteriores, se ha decido realizar su sustitución por unas películas nuevas con la finalidad de prolongar la durabilidad de las mismas. Para su eliminación se utilizaron de forma simultaneada limpiezas por medios químicos y físicos, alternando alcohol, acetona y White Spirit con palillos de madera de naranjo en las zonas de acumulación de cera. De manera puntual se aceleró el proceso aplicando calor controlado.

– Inhibición de los focos de corrosión:
  • Para paralizar y neutralizar el proceso de corrosión ocasionado por los focos de cloruros es imprescindible llevar a cabo la pasivación de los mismos, por lo que se comenzó limpiando las zonas afectadas con procesos físico-químicos. Posteriormente se realizó el secado del metal mediante la aplicación de calor controlado y acetona-alcohol. En este proceso se preparó la superficie para recibir el tratamiento de óxido de plata diluido al 5% en alcohol y aplicado directamente sobre el foco a tratar.
  • Como tratamiento inhibidor del bronce se ha utilizado benzotriazol al 3% en alcohol, aplicado tras proceder al secado de la superficie del metal.

– Adhesión de piezas:
  • Los fragmentos sueltos se han unido mediante resina epoxídica con carga inerte, teñida con pigmentos minerales, ejerciendo presión controlada con aprietos de PVC.

– Aplicación de las nuevas capas de protección:
  • Finalizados los tratamientos y respetando los tiempos de secado a temperatura ambiente, se procedió a dotar a la superficie del estandarte con una capa de protección

final a base de resina acrílica (Incralac) a baja concentración en vehículo orgánico, realizando pruebas previas para valorar su aspecto satinado. Alternativamente y para completar la función aislante con la atmósfera, se aplicó película de cera microcristalina (Cosmolloid 80) disuelta en White Spirit, evitando la aparición de excesos mediante aplicación puntual de calor controlado.

– Sellado de grietas y reintegración cromática puntual:
  - Se decidió sellar las grietas mediante soldadura en frío con resina epoxídica y carga inerte, teñida en masa con pigmentos naturales.
  - Con la finalidad de conseguir una homogeneidad cromática en toda la pieza, se han efectuado reintegraciones puntuales con resina acrílica y pigmentos minerales.

– Refuerzo y protección de las zonas de montaje:
  - Para de evitar tensiones y roces entre las superficies de contacto, se ha colocado durante el montaje del estandarte una protección entre la base del estandarte y el vástago de madera con una anilla de neopreno de 1 mm de grosor (figs. 10 y 11).

Bomba hidráulica

Esta pieza se encontraba expuesta en vitrina en el Museo Arqueológico Nacional, de donde fue retirada para su intervención y los trabajos de remodelación del MAN. Tras el estudio de la bomba hidráulica se puede confirmar que la pieza padecía las siguientes patologías:

– Acumulación de polvo superficial ubicado de manera general por toda la pieza.
– Depósitos de suciedad acumulada en el interior de los conductos de la bomba, con el consiguiente aumento de higroscopicidad.
– Resinas de intervenciones anteriores fracturadas y oxidadas en las zonas de unión de las piezas. Se podía apreciar alteración cromática en las reintegraciones.
– Zonas de desgaste en la unión de las piezas, con pérdida de la pátina que deja visto el núcleo metálico.
– Roturas y grietas del adhesivo que invaden la superficie original.
– En líneas generales se podría decir que la bomba hidráulica presentaba un estado de conservación estable.

Tratamiento realizado

– Limpieza mecánica superficial:
  - Se actuó mediante aspirador y con ayuda de brochas y perillas de aire. Los restos de



Figura 10. Estandarte de Pollentia. Eliminación de capas de protección envejecidas. Fotografía: Fede Petri Sancha.



Figura 11. Estandarte de Pollentia. Productos de oxidación tras la eliminación de las capas de protección. Fotografía: Fede Petri Sancha.

suciedad acumulados y las resinas utilizadas se han retirado con palillos de madera de naranjo y bisturí.

– Limpieza química:
  • Este tipo de limpieza mediante disolventes orgánicos, se ha utilizado para la retirada de las capas de protección presentes en la pieza y la eliminación de la pintura azul. La metodología empleada ha consistido en la aplicación de alcohol y White Spirit con torundas de algodón hidrófilo. Para los restos de pintura azul se ha aplicado acetona de manera puntual.

– Aplicación de capas de protección:
  • En aquellas zonas donde se han eliminado las capas de protección, o estas se encontraban defectuosas, se ha procedido a su reposición mediante aplicación de una capa de Incralac, teñido puntualmente para homogeneizar la superficie y una segunda película de cera microcristalina disuelta en White Spirit, aplicada mediante aporte extra de calor superficial para favorecer una distribución correcta por toda la superficie de la pieza.

– Protección de la zona de montaje:
  • Con la finalidad de evitar tensiones y roces en las superficies de contacto, se ha colocado durante el montaje de la bomba un anillo de neopreno de 1 mm situado entre los dos planos de unión, como cama blanda.

Efebo de Antequera

La pieza se encontraba anclada a una peana de madera a través del talón del pie izquierdo con un cilindro de acero; este sistema le sirve de refuerzo y le confiere estabilidad. El otro pie está apoyado en una lámina blanca y rígida de 4-5 mm de espesor. En el interior de la escultura se aprecia un refuerzo estructural metálico a la altura de la parte baja de la espalda.

El estado de conservación de la pieza es estable, pudiendo destacar las siguientes patologías:

– Pequeños depósitos de suciedad superficial de polvo no adherido a la superficie metálica.
– Pérdidas generalizadas de las pátinas originales del bronce, dando lugar a lagunas de color rojizo provocadas por los procesos de corrosión.
– Aparecen pequeños focos de cloruros localizados en la rodilla derecha, el antebrazo derecho y en la espalda a la altura del omóplato derecho.
– La escultura presenta una laguna en la parte baja de la espalda que deja ver la estructura interna.
– Fisura con pérdida de volumen en la zona externa del pie derecho.
– Fisura por la separación entre la reintegración con resina y el bronce en el brazo izquierdo a la altura del codo, y fractura sin sellar en el brazo derecho a la altura del codo.

Tratamiento realizado

– Limpieza mecánica superficial:
  • Eliminación del polvo y los depósitos superficiales mediante aspiración con boquillas adaptadas y cepillado con brochas de cerda suave de toda la superficie metálica.
  • Los restos de suciedad adherida se retiraron mediante palillos de naranjo, con ayuda de perilla de aire; para depósitos de cera o restos de productos más adheridos se utilizó material quirúrgico (bisturí).

– Inhibición de focos de corrosión:
  • Como tratamiento previo se realizó una limpieza físico-química de los focos de corrosión mediante baños de acetona-alcohol y eliminación del foco con bisturí.
  • Con la superficie limpia se aplicó benzotriazol al 3% en alcohol y, de manera puntual, directamente sobre los focos de cloruros se procedió a su pasivación con óxido de plata al 5% en alcohol.

– Renovación de las capas de protección del bronce:
  • Se eliminaron las capas de protección en aquellas zonas donde se encontraban defectuosas, mediante limpieza química alternando alcohol, White Spirit y aplicación de calor para reblandecer la película de cera. Las zonas donde la cera poseía mayor grosor se retiró con ayuda de palillos de naranjo.
  • Como capa nueva de protección se aplicó cera microcristalina (Cosmolloid) disuelta en White Spirit.

- Sellado de grietas:
  - Se realizó aplicando soldadura en frío a base de resina epoxídica con carga inerte, teñida en masa con pigmentos naturales.
  - Donde fue necesario para conseguir una mejor integración cromática de la resina, se reintegró puntualmente mediante pigmentos minerales y resina acrílica (figs. 12 y 13).

Apolo de Pinedo

La escultura exenta del Apolo de Pinedo presenta la siguiente descripción de lesiones:

- Depósitos de suciedad superficial (ligera acumulación de polvo).
- Pierna derecha desmontada y con pérdidas de volumen de diferentes tamaños. En la sala de exposición la pierna va montada sobre un soporte metálico interno que la une al resto de la pieza. La pierna derecha ha recibido un tratamiento de restauración, en el pasado, diferente del resto de la pieza. Esto se evidencia en el color de la pátina original del bronce y en el criterio no reintegratorio de las pérdidas de volumen.
- Pérdida de volumen en la unión entre la pierna derecha y el cuerpo. Se ha realizado una placa de Forex (PVC expandido) que sirve como reintegración volumétrica y a su vez cubre el soporte metálico interno de la pierna derecha. La placa de Forex se une a la estructura metálica con velcros que se han sustituido por otros nuevos por envejecimiento del adhesivo.
- Focos de corrosión activa (cloruros) localizados en uno de los rizos del lado derecho de la cabeza y en la zona de la cadera izquierda.
- Zonas desgastadas por el roce entre la pieza y el soporte metálico.
- Reintegraciones volumétricas realizadas con resina y pigmentos en toda la pieza fruto de pasadas intervenciones.
- Fisura y separación de un fragmento adherido con resina entre el cuerpo y la pierna derecha. Este fragmento permanece tapado por la placa de Forex que cubre el soporte metálico.
- Las capas de protección se encuentran, en general, estables. En ciertas zonas se han ido perdiendo por desgaste y roce. En la zona de la cabeza y de los cabellos hay acumulación de cera.



Figura 12. Efebo de Antequera. Eliminación mecánica de focos de cloruros. Fotografía: Fede Petri Sancha.



Figura 13. Efebo de Antequera. Fisura entre el bronce y la reintegración con resina. Fotografía: Fede Petri Sancha.

Tratamiento realizado

- Desmontaje de la figura y traslado al taller realizado por el personal del museo:
  - Para el proceso de desmontaje es necesario manipular la estructura interior metálica que sirve de soporte a la pierna derecha mediante unos anclajes.

- Limpieza mecánica superficial:
  - Combinando procesos mecánicos y químicos; mediante aspiración y cepillado de los

restos de suciedad acumulada, con ayuda de hisopos con algodón hidrófilo embebidos en disolventes orgánicos.

– Inhibición de los focos de corrosión mediante un tratamiento en tres fases:
  - Limpieza físico-química de los focos de corrosión y secado con alcohol-acetona.
  - Aplicación de benzotriazol al 3% en alcohol.
  - Aplicación de óxido de plata al 5% en alcohol en los focos de cloruros.

– Renovación de las capas de protección del bronce:
  - Se retiraron las capas de protección degradadas que han perdido su función, mediante limpieza química alternando alcohol, White Spirit y aplicación de calor, con ayuda de palos de madera de naranjo en las zonas de acumulación de cera.
  - La capa nueva de protección consistió en aplicación de cera microcristalina diluida en White Spirit.

– Adhesión de fragmento:
  - Para asegurar la limpieza de las superficies de contacto se eliminaron los restos de resina y se limpió la zona de unión entre los dos fragmentos con alcohol/acetona 1:1.
  - La adhesión se efectuó con resina epoxídica y carga inerte, teñida con pigmentos naturales. Una vez transcurrido el tiempo de secado, y con finalidad integradora, se ajustó cromáticamente la reintegración mediante pigmentos minerales y resina acrílica.
  - El fragmento adherido se encontraba tapado por la placa sintética de Forex. Se valoró recortar la placa para dejar visto el fragmento original aunque la inclinación hacia el interior que tiene el fragmento no se adapta al diseño y estructura de la placa y se decidió mantener.

– Montaje de la pieza en la sala de exposición:
  - Para poder realizar el montaje se sustituyeron los velcros que actúan de unión entre la placa de Forex y la estructura metálica interna, puesto que habían perdido adhesión. Se aplicó protección en el soporte metálico donde apoya la pieza, en el cual se habían verificado zonas de fricción y roce deteriorando el bronce. Se protegió con un perfilado de goma EPDM de 10 mm de ancho y 5 mm de grosor.

Finalmente se procedió al montaje de la pieza en el soporte y la estructura metálica en la sala de exposición del museo (figs. 14 y 15).

Conclusiones finales

Para una conservación eficaz de nuestro patrimonio es imprescindible continuar con una política de conservación pasiva, que conste de un seguimiento de



Figura 14. Apolo de Pinedo. Las partes de la escultura previo al montaje. Fotografía: Fede Petri Sancha.



Figura 15. Apolo de Pinedo. Montaje del Apolo en la sala de exposición. Vista de la estructura interior de la pierna derecha. Fotografía: Fede Petri Sancha.

las condiciones de los sistemas expositivos y de las condiciones de temperatura y humedad relativa, así como en una revisión periódica de las obras. Son evidentes las ventajas de estas intervenciones periódicas de mantenimiento frente a las actuaciones de restauración, si bien necesarias en algunos casos, resultan más agresivas y costosas.

Por otra parte, la experiencia obtenida nos permitirá aprender de los errores cometidos, al comprobar de primera mano la estabilidad y el envejecimiento de los materiales utilizados, así como la idoneidad de los métodos de restauración-conservación utilizados. En las esculturas de bronce se ha establecido un protocolo de actuación periódico, que forma parte de un plan integral de conservación, y que recoge una serie de puntos:

1. Eliminación de depósitos de polvo superficiales.
2. Control de los parámetros de humedad relativa y temperatura, que proporcione a la pieza unas condiciones estables.
3. Control del envejecimiento de los materiales añadidos (test de envejecimiento en las casas comerciales).
4. Limpiezas periódicas.
5. Revisión de las películas protectoras y su sustitución si fuera necesario.
6. Comprobación periódica de la estructura interna de la pieza.
7. Revisión periódica de los sistemas de anclajes, apoyos, refuerzos, etc.

Bibliografía:

Bertholon, R., y Relier, C. (1990): «Les métaux archéologiques». *La Conservation en Archéologie*. Edición de Marie Cl. Berducou. París-Milán-Barcelona-México: Masson, pp. 163-221.

Díaz Martínez, Soledad (1994): «Proceso de restauración». *L'Apolo de Pinedo*. Valencia: Servei d'Investigació Prehistórica de la Diputació.

Jimenez Salvador, José Luis (1994): «El Apolo de Pinedo: descripción y estudio». *L'Apolo de Pinedo*. Valencia: Servei d'Investigació Prehistórica de la Diputació.

Socira (1990): *Restauración del estandarte de Pollentia del Museo Arqueológico Nacional de Madrid.* Informe interno del IPCE, inédito. Madrid.
— (1990): *Restauración de la bomba hidráulica del Museo Arqueológico Nacional de Madrid.* Informe interno del IPCE, inédito. Madrid.
—(1993): *Restauración del Efebo de Antequera del Museo de Antequera, Málaga*. Informe interno del IPCE, inédito. Madrid.

Restauración de instrumentos científicos: experiencias desarrolladas en el MAST (Brasil)

Marcus Granato
Museu de Astronomia e Ciências Afins- MAST, Rio de Janeiro, Brasil
marcus@mast.br

Resumen

Los instrumentos científicos de valor histórico han despertado cada vez mayor interés por parte de investigadores, profesores e incluso del público visitante de los museos. En Europa, este proceso ocurre desde la década de 1980, mientras que en Brasil, solamente a partir del siglo XXI. En función de ese interés, se desarrolló y se mejoró un área determinante para la preservación de ese tipo de acervo cultural: la conservación. En este artículo se presenta una revisión bibliográfica especializada y, posteriormente, algunos de los trabajos sobre restauración de instrumentos científicos desarrollados en Brasil. El Museo de Astronomía y Ciencias Relacionadas (MAST) es la única institución brasileña capacitada para hacer ese tipo de intervención en el país, habiendo implementado una política de conservación para su colección de instrumentos científicos y realizado algunas restauraciones. La intervención en un círculo meridiano, hecho por Paul Gautier, se presenta con todo detalle, siendo la experiencia más destacada emprendida por el equipo del MAST.

Palabras clave

Instrumentos científicos, restauración, conservación.

Abstract

Scientific instruments of historical value have become the subject of increasing interest on the part of researchers, professors and even the visiting public to museums. This trend has been seen in Europe since the 1980s and in Brazil since the turn of the century. In response to this, an area of conservation has emerged that is devoted specifically to the preservation of this kind of cultural collection. This article presents a review of the specialized literature on the topic, followed by some examples of the restoration of scientific instruments in Brazil. Museu de Astronomia e Ciências Afins (MAST) is the only institution in Brazil that has the resources needed for this kind of intervention, having introduced a conservation policy

for its collection of scientific instruments and carried out some restoration work. The intervention on a meridian circle made by Paul Gautier is presented in greater depth, representing as it does the highlight of the work thus far by the MAST team.

Keywords

Scientific instruments, restoration, conservation.

La restauración de instrumentos científicos

La restauración, en los términos utilizados por el Comité de Conservación del ICOM (2001), es una intervención física en un objeto planeada para ampliar su tiempo de vida, contribuyendo así a su permanencia en términos de su integridad material, estética y funcional. Un objeto convenientemente restaurado se aproxima lo máximo posible de su estado inicial, desde el momento de su creación y fabricación. A través de prácticas de intervención, el restaurador conserva y vuelve funcionales los objetos que sean susceptibles de ser presentados y relacionados a un tema, o a un período histórico.

Es importante analizar lo que significa restaurar un instrumento científico. En la opinión de Mara Miniati (1991), restaurar un instrumento de precisión se aproxima, en ciertos aspectos, a la restauración de obras de arte, porque muchos instrumentos, sobre todo los más antiguos, presentan características estéticas, decoraciones y materiales que siguen tratamientos análogos de aquellos reservados a las obras de arte. En otros, por el contrario, son diferentes.

Las intervenciones sobre instrumentos científicos históricos solamente deben realizarse cuando son absolutamente imprescindibles para la supervivencia y futura conservación del objeto. Es fácil comprender que las personas que no estén familiarizadas con las cuestiones museológicas tengan dificultades para admitir que una bomba hidráulica o un microscopio deba conservar al máximo su integridad y que cualquier elemento nuevo que sea añadido, solamente lo será para facilitar su integridad y comprensión y deberá estar marcado físicamente de forma permanente, además del registro de esa intervención en la documentación de la pieza. Trazando un paralelo, debe ser difícil para un mecánico que trata con piezas, y actividad industrial, aprender a dar un nuevo valor a esos objetos, cuando pasan a ser de interés cultural (Sebastian, 1995).

Según Hallam (1986), existe una tendencia incorrecta entre coleccionistas de objetos industriales, particularmente los de transporte, para la restauración más allá de lo necesario. Sin embargo, no es razonable insistir en la restauración de un objeto para devolverle su condición original, particularmente si este pasó por modificaciones o reparaciones durante su vida útil. Tales reparaciones o modificaciones, así como las marcas de uso son parte de sus evidencias históricas y muchas veces parte de su atractivo. La restauración tiene que contribuir a una mejor preservación del objeto pero no puede, en ese proceso, intentar borrar las señales de su edad (Brenni, 1999). Un instrumento de 300 años de edad no puede restaurarse para parecer nuevo.

La restauración de un equipo científico determina, independientemente del trabajo práctico propiamente dicho, un estudio profundo, en el cual se busca conocer su función, el fabricante, en qué época y para qué se uso, etc.: o sea, obtener el máximo de información relacionada y, fundamentalmente, sobre el principio físico en el cual el instrumento se basó. En estas condiciones, el trabajo consiste en realizar una búsqueda bibliográfica a través del estudio de documentos relacionados con el objeto, designando así, bajo ese nombre, el conjunto de investigaciones realizadas para determinar con la máxima precisión, con relación a un objeto determinado: su función, su principio, su fabricante y su historia.

La práctica de la restauración de instrumentos científicos presenta corrientes diversas como es común para los demás objetos de valor cultural. Claramente surgen dos corrientes con pensamientos algo divergentes. En la primera, liderada por los técnicos y científicos interesados en aspectos históricos de la ciencia, se busca como objetivo fundamental de la restauración el restablecimiento de la función del instrumento. O sea, se busca colocar al objeto en funcionamiento, como era cuando fue fabricado, esa es la característica que lo diferencia de los demás objetos museológicos.

Muchas veces eso determina intervenciones bastante grandes y que pueden alterar algunas características del objeto. En la segunda, liderada por los historiadores de la ciencia y restauradores de arte, se

busca fundamentalmente preservar las evidencias históricas contenidas en el objeto, aun que muchas veces esto determine el no funcionamiento de la pieza.

Algunos autores presentan muchos argumentos a favor del primer posicionamiento abordaje, pero tal vez el que mejor defiende la idea, dentro de la bibliografía consultada, sea Mann (1994), del Science Museum (Londres). En su artículo, parte de la discusión sobre la ética dominante en la mayoría de los museos (de arte, arqueológicos, etnográficos, históricos, etc.) donde la preservación de las evidencias históricas sería el objetivo fundamental, concluyendo que ésta no se adecuaría a los museos de ciencia. Una nueva ética sería más apropiada para esos museos y sería la practicada, aunque no expresada formalmente por sus defensores, hasta ese momento.

Esa nueva ética tendría como objetivo primordial la explotación del objeto para beneficio del público en detrimento de la simple preservación de evidencias materiales. Ese cambio en el objetivo primordial se basa, a su vez, en el cambio de la concepción de las piezas como evidencias materiales para también incluir la evidencia funcional.

De acuerdo con esa corriente, las prácticas realizadas en el Science Museum de Londres y de muchos otros museos de ciencia y técnica del mundo, donde máquinas e instrumentos son seccionados para mostrar las partes internas del objeto o son colocados en funcionamiento, se constituyeron en prácticas correctas para alcanzar la comprensión del público visitante de los museos. Sin embargo, el autor olvida que los objetos científicos también son adquiridos por su interés histórico, pues permiten evaluar y reflexionar sobre la evolución de la ciencia y de la técnica en el transcurso del tiempo.

Por otro lado, aún en el Reino Unido, siguiendo la tradición de Ruskin y Morris, se encuentra una visión más conservacionista en Newey (2000). La autora considera que la utilización de réplicas sería la forma más adecuada de pasar al público la información deseada y no por el funcionamiento de objetos históricos.

La restauración de instrumentos científicos es una práctica reciente, donde falta una tradición bien establecida (Brenni, 1999). Se ha realizado frecuentemente prestando más atención a los aspectos técnicos que al valor histórico de los instrumentos. La literatura mundial sobre el asunto es pobre y los pocos tratados existentes ayudan simplemente a reparar instrumentos.

Por un lado, coleccionistas, técnicos y físicos son muy favorables a una restauración profunda del objeto, siendo el restablecimiento de la función una prioridad absoluta. Los conservadores restauradores de arte, por otro lado, tienden a proponer una restauración muy superficial, sin que sea substituida cualquier pieza o reparado el objeto. Ambas actitudes parecen radicales, llevando a resultados indeseables, o a una súper-restauración o a una sub-restauración.

El primer caso es el más común, intentando llevar al objeto de vuelta a sus condiciones originales. Sin embargo, no se puede cancelar la acción del tiempo, como se presume y, además, también pueden ser eliminadas marcas del tiempo, que son tan importantes para una mejor comprensión del objeto y su historia. El segundo caso, más raro, no intenta regresar en el tiempo, pero sí cristalizarlo, interrumpiendo la vida del objeto artificialmente.

Definitivamente, seccionar un aparato o una máquina o desgastarlo a través de su funcionamiento continuado, puede comprometer tales evidencias y no debe permitirse en la mayoría de los casos. Ese argumento es conciso y lógico. Sin embargo, se basa en la creencia de que el objetivo primordial es preservar las evidencias y en que éstas serían apenas de naturaleza material. Si estos fundamentos cambian, de acuerdo con lo postulado por Mann (1994), será necesario modificar la ética para su conservación.

Tal vez lo más interesante sería proceder de forma intermedia. Cuando el instrumento de precisión sea de fabricación en serie, o sea, algunos ejemplares estarían disponibles, o despojado de importancia histórica en sí, sería justificable realizar una intervención más profunda, buscando su funcionamiento. Por otro lado, en aquellas piezas muy especiales, con alto contenido histórico, o tratándose de pieza única, sería más adecuado tratar la pieza en el sentido de conservarla preventivamente, utilizando réplicas para permitir la mejor comprensión del objeto por parte del público.

Debe evitarse cualquier procedimiento, trabajo o forma de acción que modifique: el principio del diseño básico, su forma, apariencia, estilo, idea básica y/o detalles del objeto. Especialmente, cualquier adición debe ser escrupulosamente evitada, pues puede constituir una falsificación de la pieza. Las únicas partes que pueden ser substituidas por nuevas son aquellas en que se tiene absoluta seguridad sobre su forma, dimensiones, posición relativa, movimientos, apariencia y otros detalles, correspondiendo exacta-

mente al original, o cuando hay riesgo evidente para la seguridad de las personas. De todas maneras, esas piezas o partes deben ser constituidas de materiales modernos que resulten discernibles con cualquier intento de imitación del original.

De cualquier modo, la restauración de instrumentos de precisión exige profesionales que reúnan una serie de características específicas, tales como: un alto nivel de discernimiento en materiales, desde la madera hasta los diversos metales; un profundo conocimiento y sensibilidad histórica, que permitan dialogar con el historiador de la ciencia; conocimiento también profundo de las peculiaridades muy especiales y singulares del objeto; familiaridad con las técnicas de la construcción mecánica, perfeccionadas por el examen de varias muestras del mismo tipo y contacto con científicos; habilidades manuales de alto nivel, que permitan, si es necesario, reconstruir piezas que falten, de cualquier tipo, de una forma históricamente adecuada y técnicamente eficiente.

Por lo tanto, se verifica la necesidad de un equipo multidisciplinar que permita cubrir tantas exigencias, para las cuales una sola persona muy raramente estará capacitada.

Toda la restauración debe ser detectable, no necesariamente visible de inmediato, ni visible en una inspección más cuidadosa, pero detectable por un no especialista atento y en posesión de un lente de aumento que permanezca cinco minutos solo con el objeto (Ashley-Smith, 1994).

La conservación y restauración de instrumentos científicos en el MAST

El MAST es un museo de ciencia y técnica situado en el conjunto arquitectónico y paisajístico que perteneció al antiguo Observatorio Nacional, en la ciudad de Río de Janeiro. En el ámbito de la creación del museo, el patrimonio de valor histórico allí existente y relacionado con el período importante de la historia de la ciencia de Brasil. Fue catalogado por el Instituto del Patrimonio Histórico y Artístico Nacional (IPHAN), en 1986, y por el Instituto Estadual del Patrimonio Cultural (INEPAC), en 1987. Ese patrimonio está compuesto por 16 edificaciones, la colección de instrumentos científicos y otras colecciones significativas, como la de mobiliario.

La colección de instrumentos científicos del MAST es una de las más importantes de su género. Está compuesta hasta el momento, por 2.000 objetos, de los cuales cerca de 1.600 pertenecieron al antiguo Observatorio y que fueron utilizados en servicios e investigaciones de gran importancia para el país, como la determinación y la transmisión de la hora oficial del país, la previsión del tiempo, las efemérides astronómicas, la demarcación de las fronteras brasileñas, el levantamiento magnético del suelo brasileño, entre otros. Los instrumentos pertenecen, en su mayoría, a los siglos XIX e inicios del XX. La colección es extremamente rica y puede compararse con las grandes colecciones del mundo de ese tipo (Brenni, 2000).

Es importante destacar la gran variedad y elevada calidad de los objetos originarios del Observatorio. Junto con instrumentos que pueden ser encontrados en instituciones y museos similares (telescopios, teodolitos, círculos meridianos, tránsitos, relojes de precisión, magnetómetros, instrumentos de meteorología, comparadores, etc.), el MAST preserva algunos instrumentos muy particulares –por ejemplo, el mareógrafo (previsor de mareas) de Kelvin, el analizador de Henrici, el instrumento de Salmoiraghi para determinar la ecuación personal, instrumentos para instalar líneas de telaraña en retículos, máquinas de división y otros instrumentos especiales–. Por lo menos un instrumento del museo es único, una montura altazimutal del final del siglo XIX, inventado por el astrónomo Emanuel Liais y fabricado en los talleres de José Hermida Pazos, en Río de Janeiro. Ese instrumento ganó varios premios en diversas exposiciones en Brasil y en Europa.

Cerca de 98% de los objetos de la colección están en buen estado de conservación. El restante 2%, cerca de 40 objetos, debe ser evaluado con respecto a la necesidad de que sea restaurado. La mayoría de la colección necesita apenas limpieza regular, que es hecha con una periodicidad que posibilita que cada objeto sea limpiado a cada dos años.

Con relación a la restauración, cuatro instrumentos ya pasaron por ese proceso: un teodolito, fabricado por Brunner Fréres; un telescopio ecuatorial con 32 cm de diámetro de objetivo, hecho por Thomas Cooke&Sons; un círculo meridiano hecho por Paul F. Gautier, y un identificador de astros Metron, hecho por C. Baker. Los primeros tres objetos fueron fabricados al final del siglo XVIII, mientras que el cuarto instrumento fue producido en el inicio del siglo XX. Los objetos fueron seleccionados para restauración de acuerdo con los siguientes criterios:

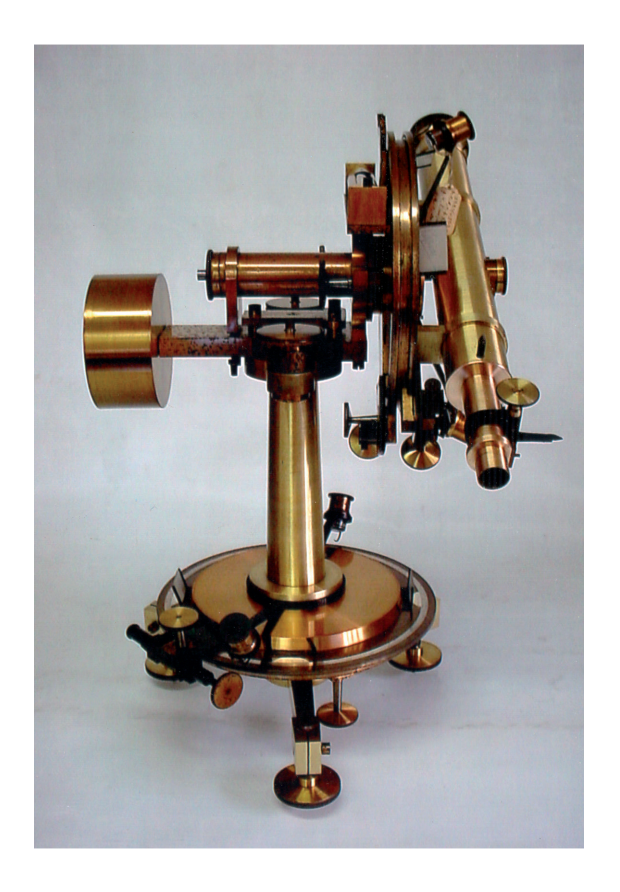
- El potencial histórico de la pieza, que puede haber sido utilizada en trabajos de investigación importantes de las cuales el Observatorio participó.
- El fabricante del instrumento, de reconocida capacidad técnica.
- La deterioración de las superficies metálicas, bastante oxidadas, con pérdida de parte del barniz original.
- La falta de algunas partes del instrumento, que permitiría, en caso de la opción por la restauración, ejercitar una de las etapas más críticas de ese proceso, la reposición de piezas.

En todas esas intervenciones se utilizó el mismo procedimiento de intervención. Primero fue realizada una investigación histórica para recabar información sobre el objeto que se iba a restaurar, incluyendo su funcionamiento. Enseguida, el instrumento fue completamente desmontado y las partes se limpiaron mecánicamente. Las piezas que se iban a restaurar fueron separadas del resto. Los productos de corrosión fueron removidos por medios mecánicos y las piezas se limpiaron con tricloroetileno o alcohol etílico. Finalmente, la mayoría de las piezas fueron protegidas por pintura o aplicación de barniz, dependiendo del tratamiento originalmente empleado. Las figuras 1(a y b), 2 (a y b), 3 (a y b) y 4 (a y b) muestran imágenes de los objetos mencionados, antes y después de las intervenciones realizadas. Entre todos los objetos restaurados, seleccionamos el círculo meridiano fabricado por Gautier para presentar en más detalles el trabajo realizado.

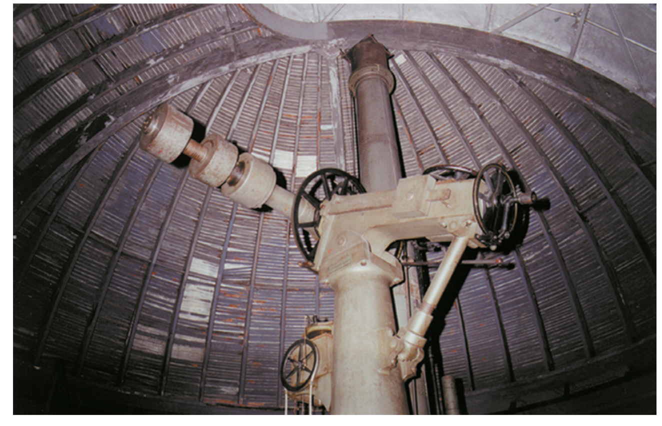
La restauración del círculo meridiano de Gautier

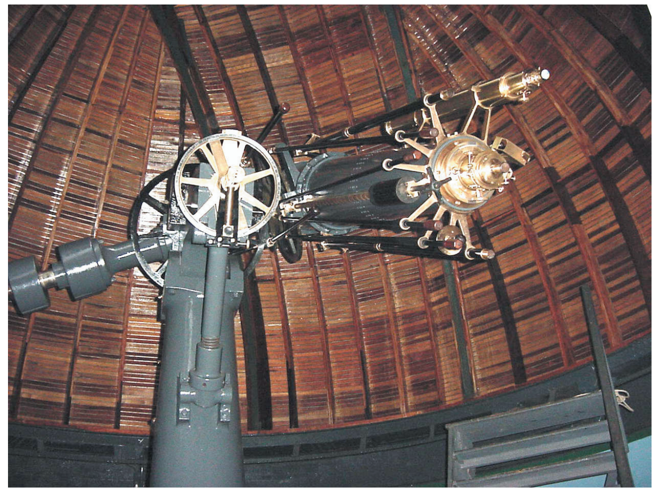
El círculo meridiano es un tipo de telescopio especialmente proyectado para determinar posiciones de estrellas con alta precisión. Es el instrumento fundamental para la determinación de las coordenadas celestes (ascensión recta y declinación) de los astros, permitiendo la elaboración de catálogos de posición de estrellas, a partir de observaciones hechas en él. El círculo de Gautier del acervo del MAST posee un lente objetivo de 190 mm de diámetro y tiene una distancia focal de 2.400 mm, estando su eje de rotación orientado en la dirección E-O.



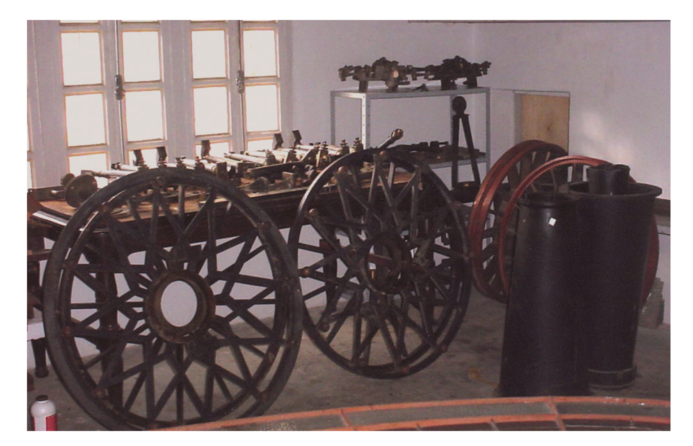


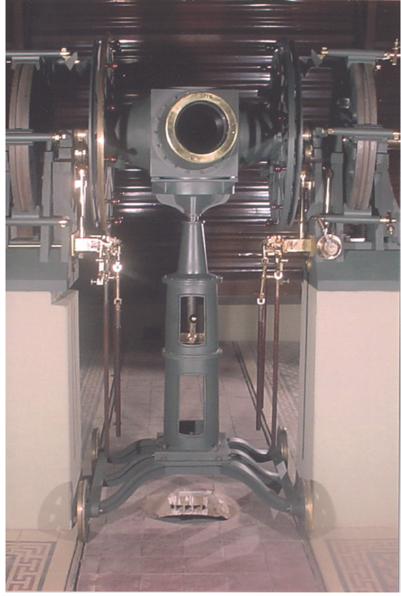
Figuras 1a y 1b. Imágenes del teodolito, antes y después de las intervenciones. Fotografías: Ricardo de Oliveira Dias.





Figuras 2a y 2b. Imágenes del telescopio ecuatorial de 32 cm, antes y después de las intervenciones. Fotografías: Ricardo de Oliveira Dias.





Figuras 3a y 3b. Imágenes del círculo meridiano, antes y después de las intervenciones. Fotografías: Ricardo de Oliveira Dias y Durval C. Reis.

Es importante resaltar que el instrumento que fue restaurado se encontraba en alto riesgo de pérdida, pues estaba desmontado desde la década de 1960, y que la cobertura del pabellón que lo cobijaba fue demolida en la década de 1980, restando un vestíbulo y la base del abrigo meridiano, que estaba en riesgo de colapso parcial. La filosofía de intervención en el instrumento fue la de no restituir su funcionamiento, pero sí permitir su visualización y comprensión por el público, en el espacio museológico creado. La dimensión de potencial de comunicación del objeto fue privilegiada. Con respecto al pabellón, fue reconstruida una estructura para el instrumento, a través de una cobertura metálica con volumetría y aspecto similar a la original, pero con uso diferente, no sólo para permitir la investigación en astronomía, sino para proteger el espacio museológico y componer el conjunto arquitectónico catalogado, de forma armoniosa.

Durante la segunda mitad del siglo XIX, solamente los mejores fabricantes europeos y americanos eran capaces de producir los instrumentos de alta precisión necesarios para mediciones en metrología, geodesia y astronomía. Entre los fabricantes franceses, se destaca Paul Ferdinand Gautier (1842-1909), que en la segunda mitad del siglo XIX, junto con la familia Brunner, se volvieron los representantes más importantes de la industria francesa de precisión (Brenni, 1996). La brillante carrera de ese emérito fabricante terminó, sin embargo, con un fallo de proyecto. Al construir el mayor telescopio refractor en la época,

para ser exhibido en la Gran Exposición Universal de París, en 1900, Gautier sufrió un desastre financiero que lo arruinó, pues el instrumento no funcionó adecuadamente.

Diez años antes de ese trágico final, Gautier recibió una encomienda del Observatorio de Río de Janeiro[1], en Brasil, para la construcción de un instrumento científico de precisión, un círculo meridiano con lente objetiva de 7 in de diámetro (Brasil, 1891:25). En ese período, las actividades del Observatorio eran intensas y la adquisición de un círculo meridiano era fundamental para la conducción de los trabajos de un observatorio en el final del siglo XIX.

El instrumento, finalizado en 1893 (Brasil, 1894: 19), presentaba lente objetiva con 7,5 in (19 cm) de diámetro y, aún en 1898, se encontraba guardado en cajas por falta de espacio apropiado para la instalación (Brasil, 1898: 125). En aquella época, el Observatorio estaba localizado en el Morro do Castelo, en el centro de la ciudad de Río de Janeiro, en un terreno sin la estabilidad necesaria para la correcta utilización de grandes instrumentos astronómicos. Aun así, en el año 1900, el círculo meridiano fue instalado en una estructura de madera provisional, en aquel local (Morize, 1987: 129). Las condiciones eran poco apropiadas y el instrumento tuvo utilización limitada, llegando a necesitar reparaciones.

Con la inestabilidad del terreno del Morro do Castelo, compuesto por gneis en descomposición, la transferencia del Observatorio se hacía extremamente necesaria por el prejuicio causado a las actividades allá desarrolladas. Y, finalmente, después de estudios de viabilidad en varias localidades, fue aprobado el Morro de São Januário, en São Cristóvão, como local definitivo para las nuevas instalaciones.

Para la acomodación del círculo meridiano de Gautier, fue encomendado a la firma Carl Zeiss (MAST, 1913), en 1913, una estructura de madera con una cúpula meridiana de estructura de hierro. La construcción del pabellón, realizada por el contratista João de Mattos TravassosFilho fue realizada en 1915 (MAST, 1915). El montaje de la cúpula, fabricada en Jena, presentó imperfecciones que trajeron problemas, entre ellos la entrada de agua de lluvia al interior, llegando a mojar el instrumento. Después





Figuras 4a y 4b. Imágenes del identificador de astros Metron, antes y después de las intervenciones. Fotografías: Gesa Witt.

[1] El Imperial Observatorio de Río de Janeiro pasó a denominarse Observatorio de Río de Janeiro a partir del 31 de mayo de 1890 (decreto 451), después de la proclamación de la República, siendo transferido para la órbita del Ministerio de Guerra (Brasil, 1891).

de las reparaciones necesarias, según documento enviado por el Observatorio al Ministro de Agricultura, Industria y Comercio (MAST, 1928), se inician, el 30 de marzo de 1928, los trabajos del servicio meridiano para catalogación de las estrellas, necesarios para la mejor determinación de la hora.

Junto con el círculo meridiano, otros instrumentos complementarios fueron instalados como el péndulo sincronizado, fabricado por L. Leroy&Cie., y el cronógrafo impresor, fabricado por Gaertner Precise Instrument Company of Chicago. Esos instrumentos eran necesarios para las mediciones efectuadas en el círculo meridiano.

Con la desactivación de algunas actividades del Observatorio Nacional, a los pocos años, el péndulo y algunos de los accesorios del círculo meridiano comenzaron a ser utilizados en otros sectores. Según testimonio de un antiguo funcionario[2] del Observatorio, en 1962, el círculo fue desmontado. Un año después, el forro de la antesala del pabellón fue retirado debido a la infestación de termitas. El abandono del pabellón y el lastimoso estado de oxidación de las partes metálicas y deterioración de los elementos en madera acabaron por llevar a su demolición entre los años 1980 y 1985, restando el vestíbulo en albañilería y la base del contenedor del instrumento. El espacio de comunicación entre el vestíbulo y el salón del instrumento fue cerrado con ladrillos y el salón continuó en proceso de ruina.

Después de la creación del Museo de Astronomía y Ciencias Relacionadas, en 1985, la ruina de la estructura quedó bajo la guarda del museo, mientras que el vestíbulo quedó bajo la guarda del Observatorio Nacional. El conjunto arquitectónico, como ya mencionado, fue catalogado por el patrimonio histórico e incluye esas dos partes del pabellón.

Las piezas del círculo meridiano quedaron, en su gran mayoría, depositadas en una sala de la terraza del predio sede del Museo, otras estaban dispersas por el campus. A partir de 1997, la restauración de ese instrumento se constituyó en uno de los grandes objetivos de la Coordinación de Museología del MAST, pues era el único objeto de ese tipo y de ese fabricante en el país y por ser el único instrumento de gran porte, que estuvo fijado en el campus, y que, por estar desmontado, corría gran riesgo de perderse definitivamente. En 2003, se inicia el proceso de restauración del círculo meridiano, con auxilio de la Fundación VITAE, que contempló la rehabilitación de la estructura.

El primer momento en el proceso de restauración de un objeto es el cuestionamiento sobre la validez de realizarlo, siendo esta una actividad cara y costosa. Mara Miniati y Paolo Brenni (1993) discuten ese punto con mucha propiedad y apuntan la rareza, la antigüedad, la complejidad y el origen de la pieza como posibles criterios de decisión. Sin embargo, resaltan que el mismo aparato, en ámbito diverso, puede asumir también significados diferentes. Por ejemplo, una máquina electrostática, producida por miles (en serie) y muy común al final del siglo XIX, puede ser objeto de una larga intervención de restauración cuando forma parte de una colección homogénea y completa de aparatos de ese siglo, porque el descuido con ese objeto creará un vacío en esa colección.

En el caso del círculo meridiano perteneciente al acervo del MAST, se destaca la raridad de esa pieza, única en Brasil, su complejidad y origen, siendo Gautier uno de los grandes fabricantes de instrumentos del siglo XIX. Además, es necesario considerar su catalogación, por el IPHAN y INEPAC, y el hecho de que ese instrumento es el único, en el grupo de grandes instrumentos astronómicos del conjunto arquitectónico del Observatorio, que no estaba instalado en lugar específico. El proceso de catalogación resalta la singularidad de ese conjunto, donde los instrumentos no fueron modernizados, y su instalación en los sitios originales.

Después de la conclusión de que el instrumento tenía valor que justificara su restauración, la etapa siguiente, como en la mayoría de los objetos culturales, fue el diagnóstico, donde fueron evaluadas las condiciones del objeto en detalle y, a partir de eso, decidir la forma de intervención que va a realizarse. En el caso en cuestión, en ese primer momento crítico de la restauración, no existía un objeto con respecto a producto unitario, pero sí un conjunto formado por un gran número de piezas dispersas. La situación se volvía más crítica, pues no había seguridad de poseer todas las piezas o la parte imprescindible de ellas para hacer el nuevo montaje. Así, antes de la discusión sobre cómo restaurar el instrumento, fue realizado un levantamiento en varios observatorios y museos de ciencia y técnica en el mundo (Francia, Alemania, Estados Unidos, Australia, Argelia) para

[2] Sr. Odílio Ferreira Brandão, que durante muchos años trabajó como voluntario, junto con los profesionales de la Coordinación de Museología del MAST, auxiliando en la recuperación de instrumentos y en su documentación.

identificar instrumentos similares, producidos por el mismo fabricante, para permitir una mejor evaluación sobre el conjunto de piezas guardadas en la reserva técnica del MAST.

Los contactos fueron fructíferos y se constató que los Observatorios de Toulouse y de Besanzón, en Francia, y el de Argel, en Argelia, poseían instrumentos del mismo tipo, del mismo período y dimensiones.

En el observatorio francés de Toulouse, el instrumento fue adquirido en 1891, en el de Besanzón, en 1885, y en el de Argel, en 1888, estos dos últimos poseen la misma abertura de lente objetiva (19 cm) y distancia focal similar (2.370 mm y 2.400 mm, respectivamente) a la del objeto que se quería restaurar. En los Observatorios de Toulouse y de Argel, los instrumentos fueron adquiridos para permitir la participación de aquellos observatorios en el proyecto «Carte du Ciel».

A partir de innumerables imágenes digitales enviadas de esos locales fue posible concluir que sería posible volver a montar el instrumento y que algunas piezas estaban faltando. El detalle de parte de esas piezas fue obtenido de los observatorios franceses.

Una nueva etapa se iniciaba a partir de las informaciones obtenidas en los observatorios extranjeros, un verdadero trabajo de investigación y búsqueda de piezas por todo el campus ocupado por el MAST y por el Observatorio. Todas las gavetas, depósitos y salas del museo fueron revisados en esa búsqueda y muchos contactos fueron realizados con profesionales del Observatorio que permitieron identificar algunas piezas como eran del instrumento y que se juntaron al conjunto inicial. Se destacan dos ejes de latón con manopla en una de las puntas, que quedan interconectados al sistema de frenado; dos barras de hierro que sustentaban los contrapesos, con los pasadores de fijación; dos placas cuadradas de latón; una serie de tornillos.

Después de tener todas las informaciones obtenidas registradas y las piezas organizadas y agrupadas, fue evaluada la necesidad de intervención en las mismas. Tan solo cuatro piezas no necesitaban ser restauradas: los dos conos del sistema de espejos, el micrómetro Gautier y el micrómetro fabricado por Edouard Bouty. El resto de las piezas estaba en situación bastante crítica, con pérdida total del barniz original, muchas partes pintadas con tinta de color diferente del original y daños en esa pintura, vastas áreas corroídas de forma catastrófica y algunos daños mecánicos.

El micrómetro original del círculo meridiano, que vino del fabricante componiendo el instrumento, es el micrómetro impersonal Gautier. Sin embargo, la investigación sobre esa pieza, con base en los preceptos de la cultura material, permitió verificar que partes de este micrómetro fueron retiradas y adaptadas al micrómetro Edouard Bouty, en 1923. Se decidió no instalar el micrómetro original en el instrumento y sí el micrómetro Bouty, pues fue con ese nuevo micrómetro que el instrumento fue utilizado en las investigaciones que se iniciaron en 1928. Por otro lado, el micrómetro original fue colocado en una vitrina, dentro del pabellón, para hacer parte del conjunto en exposición. No fue realizada la restauración de este objeto, por encontrarse en buen estado.

El análisis del micrómetro Edouard Bouty permitió verificar que su base circular perteneció originalmente al micrómetro Gautier. En ese local fue encontrada la siguiente inscripción: «Gautier 1893 Edouard Bouty 1923», lo que sugiere la realización de la adaptación. Después de la limpieza, la pieza fue fijada en el tubo óptico del instrumento, utilizándose los tornillos originales.

A partir del diagnóstico, fue realizada la limpieza superficial y mecánica de todas las piezas y, posteriormente, el tipo de restauración que se aplicaría. En el caso de instrumentos científicos, dos corrientes de pensamiento permanecieron en vigor por muchos años. Una de ellas, preconizada por coleccionistas, técnicos y físicos, es muy favorable a una restauración profunda del objeto, siendo el restablecimiento de la función una prioridad absoluta. Aquí es interesante resaltar que muchos estudiosos consideran a los objetos de ciencia y tecnología diferenciados de los demás objetos culturales, porque presentan la dimensión del «funcionamiento» y sería ese aspecto que debería prevalecer sobre los demás, en el proceso de restauración.

La otra corriente de pensamiento de restauración, pontificada por los restauradores de arte e historiadores, por otro lado, tiende a proponer una restauración muy superficial, sin que sea sustituida cualquier pieza, o reparado el objeto. Miniati y Brenni presentan con claridad un camino menos radical.

> «In molti casi bisogna riconstruire pezzi perduti: quando siamo certi dello stato originale dello strumento, possiamo procedere allá riconstruzione del pezzo o dei pezzi mancanti. Non condividiamo il feticismo per il materiale ântico di coloro Che, pur dinon toccare la 'polvere del tempo', che spesso è

solo sporcizia, si accontentano di conservare um relitto di poça utilità.
Ovviamente, ogni rifacimento deve essere reversibile: lê riconstruzioni verranno accuratamente descritte e annotate in uma apposita scheda di restauro e, per evitare confusioni o errori, si può apporre sui pezzi rifatti um piccolo segno Che individui lê parti recenti distinguendole da quelle originali». (Miniati, Brenni, 1993: 53-54).

Tal vez por la época en que ese texto fue escrito, aún se consideraban ciertas acciones de conservación como reversibles, cuando hoy en día, por los preceptos de la teoría contemporánea de la conservación (Viñas, 2005), ya se considera toda acción sobre un objeto cultural como irreversible, ni la simple limpieza con pinceles o brochas puede ser revertida. Ninguna acción es reversible en el estricto sentido. Al contrario de ese concepto, se utiliza ahora el concepto de la mínima intervención necesaria para alcanzar el objetivo estipulado para la intervención en el objeto. Se resalta principalmente el potencial de comunicación del objeto.

Otros autores también abordaron el problema de hacer funcionar instrumentos pertenecientes a acervos museológicos, entre ellos Mohen (1999), que lo relacionó a los museos de técnica y de música. Según el autor, esas instituciones serían confrontadas con la tentación de restituir la función inicial de esos objetos, como un reloj que marca la hora o como una guitarra que será tocada en un concierto. Concluye que sería ilusorio reencontrar las condiciones auténticas de experimentación de esos objetos, por ejemplo, los instrumentos musicales medievales en la recreación de músicas antiguas, pues estos ya serían otros, con años de alteraciones físicas, así como los músicos que los tocarían y la propia audiencia, que serían actuales. El pasado no se recrea.

En el caso del círculo meridiano de Gautier del acervo del MAST, el principio que orientó la restauración fue no utilizar el objeto para fines didácticos y de experimentación, eso quiere decir que el instrumento no sería colocado en funcionamiento para enseñanaza del público visitante. En verdad, el instrumento fue considerado un elemento museológico y didáctico dentro del nuevo espacio de exposición y nunca sería utilizado para demostraciones prácticas. Así, estas intervenciones que se justificarían en pro de restablecer el funcionamiento del instrumento no fueron realizadas.

En un instrumento de grandes dimensiones como el círculo meridiano aquí tratado, el número de tornillos es muy grande y una de las primeras cosas para evaluarse es la reposición de tornillos perdidos. Es una gran tentación colocar un tornillo nuevo aunque exija rehacer el agujero de entrada, pero, dependiendo de las alteraciones necesarias para tal, el resultado puede ser inaceptable éticamente. Como preconizado por Wheatly (1986), los tornillos, si fueran recolocados, deben ser idénticos a los originales. Para el trabajo de restauración aquí descrito en algunos pocos casos fue necesario reponer tornillos, había falta de algunas de esas piezas, mas, en la mayoría de las veces, no lo suficiente para causar problemas en la estructuración y estabilidad del instrumento. Cuando fue esencialmente necesario, los tornillos fueron copiados y no fue necesario rehacer sus agujeros, apenas recibieron limpieza.

Pasando a la tercera fase del proceso de intervención en instrumentos científicos, el desmontaje, se caracteriza aquí una situación particular, como ya fue mencionado, en que el objeto ya está desmontado, un hecho desolador, ya que cuando eso ocurrió, en la década de 1960, no siguió evidentemente los preceptos modernos de la conservación, por lo tanto no aconteció el registro y la documentación de ese proceso y, con respecto a los tornillos, como preconizado por Keene (1999: 59):

> «Even the seemingly innocent action of dismantling an instrument in order to clean and reassemble it can cause damage. For example, in removing screws, many people would not appreciate that in scientific instruments each screw was specially made for its hole…It is essential to record the position of each one when dismantling an object. The screw slots are often specially shaped. A skilled and knowledgeable conservator will make a screwdriver to exactly fit the screw head-otherwise the heads can be torn, as they often have been, and the surface of the instrument damaged».

Así, el montaje del círculo meridiano, después de la restauración de las piezas, se haría con gran cuidado, pero podría tropezar con situaciones en que el resultado quedaría diferente del original, pues no se sabía con exactitud la posición original de cada tornillo. Aun así, hubo consenso en el equipo que par-

ticipó de las decisiones para continuar en el proceso de restauración.

Los procedimientos utilizados en las intervenciones realizadas fueron similares a aquellos ya empleados en otros instrumentos del acervo del MAST (Granato, Brito, y Suzuki, 2005; Granato, Santos, y Miranda, 2005). Las piezas que fueron restauradas, cuando poseían resquicios de barniz, fueron limpiadas con una solución de cloruro de metileno. En seguida, fueron lavadas con agua en abundancia, para la retirada de la solución removedora anterior, y secadas. Las partes oxidadas fueron tratadas para la eliminación de las capas de productos de oxidación utilizando procesos mecánicos, como pastas de pulimento y lijas de granulometría fina.

Para el acabado final, fueron empleadas lijas 320 y 400 mallas (#). No fueron utilizadas lijas más finas (600#, 720#) para no producir una superficie muy brillante, que sería muy diferente del acabado utilizado en piezas de ese tipo.

Durante el proceso mecánico, periódicamente, la superficie de las piezas fue limpiada con algodón para la retirada de la suspensión de aceite con productos de oxidación. También fue utilizado el bisturí, en los casos de corrosión puntual o localizada, en áreas específicas que no justificaron el tratamiento de la superficie total de la pieza.

Aquellas piezas que fueron producidas en torno mecánico y originalmente poseían las marcas de fabricación fueron tratadas en el torno, para la eliminación de las capas de productos de corrosión, para restablecer los círculos característicos de ese tipo de producción.

Después de la eliminación de los productos de corrosión, las piezas sin barniz fueron limpiadas con solución para la remoción de grasas (tricloroetileno) y enseguida protegidas por una capa de la cera microcristalina. Todas las piezas que fueron tratadas y poseían protección por capa de barniz pasaron por una fase final constituida de la misma remoción de grasas y posterior e inmediata aplicación de nueva capa de barniz utilizando aerógrafo.

La pintura de protección de las partes originalmente pintadas fue definida a partir de la identificación de ciertas áreas de piezas del objeto que, desmontadas, permitieron encontrar la pintura original. Los objetos fueron pintados externamente, utilizándose la mezcla de tres estándares de colores de tinta esmalte sintético, siendo aproximadamente 38% de color verde (código n.º 9159), 38% de color gris (código n.º 9152) y 24% de color azul (código n.º 9295). En las partes internas, cuando fue necesario, fue utilizado el color negro opaco (tubos ópticos, eje central y barrilete del objetivo), pues originalmente así estaban pintados.

El trabajo de restauración más complejo realizado por el equipo del MAST fue la del círculo meridiano de Gautier y la rehabilitación de su pabellón. El proyecto fue desarrollado en tres años, por un equipo multidisciplinar, y basado en investigación histórica sobre el instrumento y su cobertura de protección. Fue desarrollado con el acompañamiento de un registro fotográfico exhaustivo de cada etapa del trabajo, envolviendo el diagnóstico del estado de conservación del instrumento, su restauración, la rehabilitación del pabellón y recolocación del instrumento en su local original, así como la musealización del espacio, proporcionando al público visitante informaciones sobre el proceso de restauración realizado.

Consideraciones finales

En los últimos tres años, el MAST ha sido un referente entre las instituciones brasileñas y latinoamericanas en el sentido de auxiliar en procesos de conservación/restauración de instrumentos científicos. Aparentemente, está ocurriendo un descubrimiento de las colecciones de instrumentos de valor histórico en el continente, determinando la necesidad de conservar y, en algunos casos, restaurar esos objetos. El MAST, consciente de la necesidad de contribuir en los procesos de preservación de esos acervos, está en vías de implantar un nuevo laboratorio de conservación de instrumentos científicos, en el predio anexo al museo que fue inaugurado en junio de 2010. De esa forma, espera poder atender los pedidos de entrenamiento y de prestación de servicios que vienen ampliándose en los últimos años.

Bibliografía

Ashley-Smith, Jonathan (1994): «The etics of conservation». *Care of collections. Readers in Museum Studies Series*. Edición de Simon Knell. Leicester, London: Routledge, pp. 11- 20.

Brasil (1891): *Relatório do Ministério da Guerra*. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. Disponible en: <http://wwwcrl-jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>. (Consulta: 9 de mayo de 2011).
— (1894): *Relatório do Ministério da Guerra* (en línea). Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. Disponible en: <http://wwwcrl-jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>. (Consulta: 9 de mayo de 2011).
— (1898): *Relatório do Ministério da Industria, Viação e Obras Publicas* (en línea). Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. Disponible en: <http://wwwcrl-Jukebox.uchicago.edu/bsd/bsd/hartness/minopen.html>. (Consulta: 9 de mayo de 2011).

Brenni, Paolo (1996): «19th century french scientific instrument makers: the Brunners and Paul Gautier». *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, n.º 49, p. 38.
— (1999): «Restoration or repair? The dilemma of ancient scientific instruments». *Reversibility - Does it exists?. Conference proceedings (London, 8-10 september 1999). British Museum Occasional Paper,* vol. 135. Edición de Sara Carroll y Andrew Oddy. London: British Museum.
— (2000): «Instruments in South America: the collection of the Museu de Astronomia e Ciências Afins of Rio de Janeiro». *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, n.º 65, pp. 25-28.

Granato, M., De Brito, J. D., y Suzuki, C. (2005): «Restauração do pavilhão, cúpula metálica e luneta equatorial de 32 cm - conjunto arquitetônico do Museu de Astronomia e Ciências Afins – MAST». *Anais do Museu Paulista*, vol. 13, n.º 1, pp. 273-311.

Granato, M.; Santos, L. R., y Miranda, L. R. M. (2005): «Restauração de um teodolito astronômico da coleção do Museu de Astronomia e Ciências Afins–Mast (Brasil)». *II Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais* (Rio de Janeiro, julho de 2005). Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins–Mast, pp. 273-295.

Hallam, John (1986): «Conservation and storage: technology». *Manual of Curatorship: a guide to museum practice*. London: Butterworths, pp. 323-332.

ICOM Committee For Conservation: *Code of Ethics* (en línea). Disponible en <http://www.icom-cc.org.>. (Consulta: 15 de mayo de 2011).

Keene, Susan (1999): «Instruments of History: appearance and evidence». *The Restoration of Scientific Instruments: proceedings of the workshop (Florence, December 14-15 1998)*. Florence: Le Lettere, pp. 57-68.

Mann, Peter R. (1994): «Working exhibits and the destruction of evidence in the Science Museum». *Care of Collections*. *Leicester Readers in Museum Studies Series*. Edición de Simon Knell. London: Routledge, pp. 35-50.

Miniati, Mara (1991): «Il restauro degli strumenti scientifici». *Il Coltello di Delfo*, vol. 19, pp. 13-18.

Miniati, M., y Brenni, P. (1993): «Restauro di strumenti storico-scientifici e filosofie di intervento». *Restauro di strumenti i materialli: scienza, musica, etnografía*. Edición de Luisa Masetti Bitelli. Florence: Nardini Editore, pp. 51-59.

Mohen, Jean P. (1999): *Les sciences du patrimoine: identifier, conserver, restaurer*. Paris: Odile Jacob.

Morize, Henrique (1987): *Observatório Astronômico: um século de história (1827-1927)*. Rio de Janeiro: MAST/Salamandra.

Muñoz Viñas, Salvador (2005): *Contemporary theory of conservation*. London: Butterworth-Heinemann.

Museu De Astronomia E Ciências Afins: «Coordenação de documentação em história da ciencia. serviço de arquivo de história da ciência». Fundo: ON, Oficio n.º 200, con fecha de 3 mayo de 1913.
— «Coordenação de documentação em história da ciência. Serviço de arquivo de história da ciência». Fundo: ON, Oficio com fecha de 7 de julio de 1915.
— «Coordenação de documentação em história da ciência. Serviço de arquivo de história da ciência». Fundo: ON, Oficio n.º 177, com fecha de 30 de marzo de 1928.

Newey, Hazel (2000): «Conservation and the preservation of scientific and industrial collections». 18*th* *international congress of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic* Works (Melbourne, 10-14 October 2000). Artículo proporcionado por el propio autor y enviado por Internet. Melbourne: IIC.

SEBASTIÁN, Amparo (1995): «Hacia una arqueología de la ciencia: problemas de conservación y restauración del patrimonio científico e industrial». *Pátina*, n.º 7, pp. 118-129.

WHEATLEY, Christopher J. (1986): «Conservation and storage: scientific instruments». *Manual of curatorship. A guide to museum practice*. Edición de John M. A. Thompson. London: Butterworths-Heinemann, pp. 319-322.

Restauración del conjunto de ocho leones de bronce dorado del Museo Nacional del Prado. Aportaciones a su historia a través de su restauración

Elena Arias
Departamento de Restauración. Museo Nacional del Prado, Madrid
elena.arias@museodelprado.es

Resumen

En el año 2004 el Museo Nacional del Prado comenzó la restauración de un conjunto de siete leones de tamaño natural realizados en bronce dorado a fuego, que se completan con una copia en plomo realizada en el siglo XIX, que son los soportes de mesa de dos espléndidos tableros de piedras duras. Estas siete obras proceden de un conjunto de doce leones, realizados en Roma, por encargo de Velázquez al escultor Mateo Bonucelli, durante su segundo viaje a Italia, entre enero de 1649 y mediados de 1651.

El estado de conservación de los leones al comenzar la restauración planteó numerosos interrogantes acerca de su historia, lo que nos dio pie a comenzar una investigación en la que las propias piezas han dado respuesta a numerosos interrogantes abiertos por la documentación histórica, así como a dudas que se iban planteando sobre los métodos originales de ejecución, las huellas de intervenciones anteriores y el estado de conservación tan diferente al de sus compañeros de Palacio. Esta información, confrontada con la documentación de archivos y con las descripciones y referencias conocidas, ha permitido reconstruir el recorrido seguido por estas piezas desde el incendio del Real Alcázar hasta la actualidad. Además, durante la restauración del conjunto se planteó la dificultad de volver a colocar el león de plomo debido a su mal estado de conservación, se decidió sustituir por una copia de uno de los leones originales, esta se realizó en bronce y fue dorado al mercurio siguiendo las técnicas tradicionales.

Palabras clave

Prado, leones, bronce, dorado, mercurio, Alcázar.

Abstract

In the year 2004 the Prado National Museum started the conservation of a group of seven natural size lions made in fire-gilded bronze, that were completed with a copy in lead made in the XIXth century, because they were the standing supports of two splendid pietre dure tabletops. These seven works come from a set of twelve lions, fabricated in Rome, through Velazquez´s commission to the sculptor Mateo Bonucelli, during his second trip to Italy, between January 1649 and mid 1651.
The lions´ conservation condition when the intervention started brought about many questions about their history. This led us to a research process in which the works themselves have answered a lot of the questions opened by the historic documents, as well as doubts on the original execution techniques, traces of previous interventions and the conservation condition so different from their fellow lions at the Royal Palace. This information, confronted with archive documents, descriptions and references known, has allowed us to retrace the path followed by the works from the fire of the Royal Alcazar to present days.
Besides, during the restoration the group set the difficulty of relocating the lead lion due to its bad structural condition. It was decided to replace it by a copy obtained from one of the original lions that was fabricated in bronze and mercury-gilded following traditional techniques.

Keywords

Prado, lions, bronze, Alcazar, gilded, mercury.

Introducción

En el año 2004 el Museo Nacional del Prado comenzó la restauración del conjunto de ocho leones de tamaño natural realizados en bronce dorado a fuego. Actúan de soportes de mesa de dos espléndidos tableros de piedras duras , cuatro leones sostienen el Tablero de Felipe II[1] (fig.1), mientras que la llamada Mesa de Don Rodrigo Calderón se sustenta por tres leones originales que se completan con una copia en plomo realizada en el siglo XIX.





Figura 1. Tablero de don Rodrigo Calderón, sustentado por tres leones originales. El cuarto león es el de plomo en la foto anterior, mientras que en la foto posterior es la copia de bronce dorado. Fotografía: ©MNP.

Estas siete obras proceden de un conjunto de doce leones realizados en Roma por encargo de Velázquez, durante su segundo viaje a Italia, entre enero de 1649 y mediados de 1651.

En la actualidad, de este conjunto de doce leones sólo se conservan once, de los cuales cuatro se encuentran en el Palacio Real de Madrid colocados como esculturas exentas en el Salón del Trono (fig. 2), y siete pertenecen a la colección del Museo Nacional del Prado.

Las investigaciones históricas sobre estas obras estaban muy centradas en la etapa de Velázquez y su destacada situación en el Alcázar de Madrid, pero desde el incendio del Alcázar, en 1734, hasta la actualidad los avatares sufridos por estas obras estaban más desatendidos.

El estado de conservación de los leones al comenzar la restauración planteó numerosos interro-

[1] El Tablero de Felipe II (O-452) fue realizado en Roma antes de 1578 y la Mesa de Don Rodrigo Calderón (O-448) también de manufactura romana es fechada alrededor de 1600.

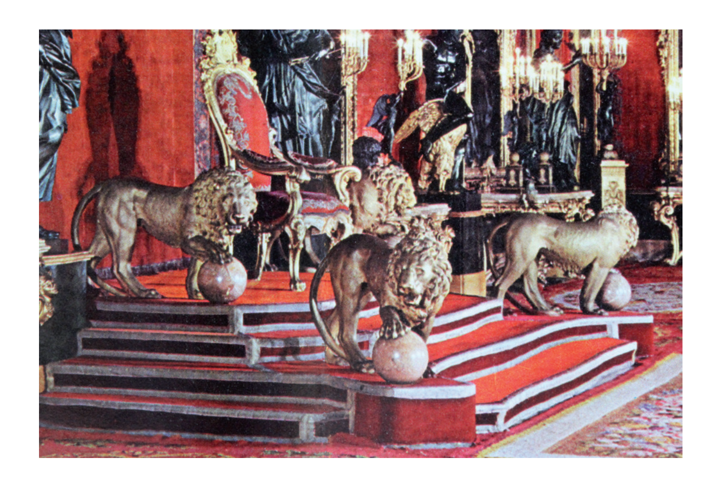


Figura 2. Salón del trono del Palacio Real de Madrid. Los cuatro leones son originales de Mateo Bonarelli, pero por decisión de Carlos III fueron transformados, por el escultor de cámara Pedro Michel, en esculturas exentas. Fotografía: *El Palacio Real de Madrid,* Madrid: Patrimonio Nacional, 1975.



Figura 3. «Carlos II» Juan Carreño de Miranda, 1675. Retrato realizado en el Salón de los Espejos del Alcázar donde se muestra el diseño realizado por Velázquez, cada bufete estaba soportado por una pareja de leones, y sobre este colgaba un espejo con molduras de águilas. Fotografía: ©MNP.

gantes acerca de su historia, lo que nos dio pie a comenzar una investigación en la que las propias piezas han dado respuesta a numerosos interrogantes abiertos por la documentación histórica, así como a dudas que se iban planteando sobre los métodos originales de ejecución, las huellas de intervenciones anteriores y el estado de conservación tan diferente al de sus compañeros de Palacio. Esta información, confrontada con la documentación de archivos y con las descripciones y referencias conocidas, ha permitido reconstruir el recorrido seguido por estas piezas desde el incendio del Real Alcázar hasta la actualidad.

Velázquez y la decoración del Alcázar Real de Madrid

El origen de este grupo escultórico surge durante el reinado de Felipe IV, el Rey se propuso renovar los salones más grandiosos del Alcázar de Madrid, y para ello encargó a Velázquez el diseño y decoración de las estancias más importantes del palacio, de forma que la escultura, pintura, y mobiliario quedaran íntimamente ligados a la arquitectura con la intención de exaltar los valores de la monarquía.

De todos estos salones, el que llamaban en aquella época «Salón Nuevo», era el centro simbólico y el espacio más emblemático del Real Alcázar de Madrid, además era el lugar donde se exponían las pinturas que se consideraban clave en la Colección Real. La relevancia de este salón hizo que en 1639 se iniciara la renovación completa de su amueblamiento, realizando Velázquez el diseño de la sala en la que destacarían el conjunto de seis bufetes de pórfido, sostenido cada uno por una pareja de leones y sobre estos los grandes espejos de las águilas. De hecho, de aquí en adelante, este salón nuevo sería conocido como el Salón de los Espejos, no terminándose por completo su decoración hasta pasados 20 años, en 1659 (fig. 3).

Velázquez, para cumplir con el encargo de remodelar las estancias del Real Alcázar, realiza el segundo

viaje a Italia. Lleva en mente el proyecto de estos salones y es consciente de que será indispensable adquirir y encargar varias obras a los más prestigiosos artistas del momento para lograr ambientes con un lenguaje alegórico y simbólico.

A su llegada a Italia, Velázquez ya tiene una idea detallada del proyecto decorativo que quiere desarrollar en el Salón de los Espejos. Desea colocar seis bufetes de pórfido, soportados cada uno por dos leones simétricos de gran tamaño, animal simbólico íntimamente vinculado a la monarquía hispánica y emblema de sus reyes. Para realizarlo entra en contacto con el escultor Matteo Bonarelli, también llamado Bonucelli o Bonucelus. Es posible que se pusieran en contacto a través de Bernini, artista al que Velázquez conocía y en cuyo taller trabajó toda su vida. Aunque Bonarelli era originario de la ciudad de Luca, se sabe que ya en 1636 se encuentra trabajando en el taller de Bernini con quien colabora hasta su muerte en numerosas obras.

De esta manera el 7 de enero de 1650, Velázquez contrata con Mateo Bonarelli, la realización de doce leones –y cito textualmente– «de la forma, calidad y tamaño que tienen los dos modelos ya hechos en creta por el señor Matteo, que están en su casa»[2] –termina la cita– y que se supone que Velázquez había visto allí. De cada uno de estos modelos el escultor debía sacar seis réplicas en bronce, que entregaría pasados quince meses. Bonarelli parte de dos modelos simétricos, uno para colocar a la derecha y otro a la izquierda, por lo que el conjunto de doce leones lo formarían dos grupos de seis figuras idénticas. El contrato también establece el precio, fijado en 4.600 escudos, muy elevado para la época, y que el bronce, un material caro y noble, sería facilitado por Velázquez. Los leones se fundieron en bronce a la cera perdida prácticamente en una pieza, ya que únicamente la cola se hizo por separado, con un acabado dorado a fuego o de molido, es decir un dorado al mercurio. Con este dorado la pieza alcanzaba la grandiosidad y realeza que deseaba Velázquez.

Hasta que se inició la restauración de los leones del Prado en el 2004, se suponía que Velázquez había solicitado en este contrato que los soportes tuvieran un remate en la cabeza con la finalidad de completar los leones en el caso de querer exponerlos como esculturas exentas, tal y como se pueden ver hoy en día en el Palacio Real. Sin embargo, cuando se comenzó a estudiar las piezas y a observarlas con detenimiento, se pudo apreciar que el cincelado de los remates era diferente al del resto del león. Esto es extraño porque, generalmente, los cinceles eran herramientas personales que en la mayoría de los casos se fabricaban los propios artistas. La revisión del contrato original, en italiano del siglo XVII, permitió comprobar que la traducción hecha hasta el momento no era completamente correcta, porque se habla de colocar un «tasello»[3] que hasta la actualidad se ha confundido con los casquetes de bronce, sin embargo creemos que se refiere a que cada león tenga «una tapa de quita y pon realizada en madera», posiblemente para que amortiguara las tensiones que se generan entre el metal del soporte y el tablero de pórfido, evitando que éste se fracturara. De estas tapas, hoy desaparecidas, hemos encontrado durante la restauración un trozo de una de las espigas de madera que confirma esta teoría.

Volviendo al contrato y una vez aceptados los términos por ambas partes, comienza el trabajo. Pasados once meses Bonucelli ha fundido en bronce los dos primeros leones y debe tener los otros diez en el plazo de cuatro meses. Por estas fechas Velázquez es reclamado en España y debe regresar. Un mes después se empiezan a dorar los dos primeros leones, y ese mismo mes quedan terminados, embarcándose en 1651 rumbo a España. No se sabe con seguridad la razón que motivó este primer envío, pero lo más probable es que se enviaran para recibir la aprobación de Velázquez y del propio Felipe IV antes de continuar los trabajos. Es posible que los dos leones enviados al monarca sean los dos únicos en los que encontramos la firma del escultor grabada en la cola, uno de estos leones se conserva en el Palacio Real y el otro en el Prado. También se pudo apreciar que el león firmado del Prado tiene mayor grosor de bronce que sus compañeros, de lo que se deduce que posiblemente en estos primeros que iban a ser examinados se invirtiera más bronce, y en los siguientes ahorraran lo más posible en metal. Además, durante la reciente restauración de 2004, se descubrió una tercera firma en uno de los

2 Roma, Archivio del estato, 30 Notai Capitolini, Ufficio 32, vol 144.

3 «Convenendo che sopra il colllo di ciascuna debía fare detto sr. Matteo come promete un tasello dea levare, e mettere persone gia hanno in noce cominciato» Roma, Archivio del estato, 30 Notai Capitolini, Ufficio 32, vol 144.

leones, pero en este caso es una inscripción más austera, un anagrama en el lomo del león con las iniciales MB, que corresponden a Mateo Bonarelli.

El contrato para dorar los diez leones restantes se firma en noviembre de 1651, especificando que el plazo para este dorado a fuego será de cuatro meses y el importe ascenderá a 1.920 escudos. Los plazos se cumplen y en abril de 1652 Juan de Córdoba, amigo de Velázquez y su más estrecho colaborador contrata el porte por mar de 13 cajas que contenían los diez leones y otras tres esculturas. A finales de abril ya se encontraban en Madrid los doce leones que Velázquez quería para adornar el Real Alcázar. Sin embargo, los leones no se instalaron en el Salón de los Espejos hasta julio, colocándose sobre unas peanas de madera y soportando unos tableros antiguos. Este conjunto no debió de ser del gusto de Velázquez porque más tarde se cambiaron, colocando cada león sobre una peana de mármol de San Pablo, con una bola de mármol bajo su pata delantera, y sosteniendo cada pareja un tablero de pórfido con molduras de bronce dorado.

El conjunto formado por los espejos y los bufetes con los pies de los leones era el elemento distintivo del Salón de los Espejos, que será el espacio elegido para los actos oficiales ya que fue considerado representativo de la dinastía y del arte del Real Alcázar. Entre las descripciones de época que se conservan de este salón, destaca por su precisión, la realizada en 1687 por el Embajador del gran duque de Moscovia:

> «El salón que llaman de los espejos que es el que sigue a la pieza ochavada, que es donde S. M. (Dios le guarde) recibió a los embajadores, es una pieza muy grande… y su techumbre está pintada de diferentes fábulas por manos de los más insignes varones que en toda Europa florecieron en pintura en estos tiempos... El adorno que continuamente tiene dicho salón es el estar todas sus paredes cubiertas de grandes y grandiosas pinturas en las cuales se goza la destreza del Tiziano, lo colorido y hermoso de Rubens, la colocación de las figuras de Velázquez y de otros muchos pintores excelentes.
>
> Debajo de estas pinturas están colgados ocho ricos grandes espejos… con sus marcos de ébano y guarnecidos con unas águilas imperiales con sus alas tendidas, hechas con grande arte de bronce doradas a molido. Debajo de dichos espejos y en los intermedios de las ventanas que miran a la plaza del palacio, hay seis bufetes… con un jarrón grande de los mismo encima de cada uno de los dichos bufetes, a los cuales los sostiene los leones grande de cuerpo entero de bronce, dorados de molido, a cada uno obra que ella (por lo grande) se esmeró el Arte»[4].

El incendio del Alcazar Real

Cuando el 24 de diciembre de 1734 se inicia el incendio en el Alcázar, los leones se encontraban en el Salón de Espejos, colocados como soportes pareados de seis bufetes. La descripción realizada por los pintores de cámara Juan de Miranda y Andrés de la Calleja pone de manifiesto la celeridad con la que se desalojó el edificio y permite imaginar al personal de la Casa Real transportando los pesados leones de bronce hasta almacenarlos en un lugar seguro[5]. Las obras que decoraban el Real Alcázar y lograron ser salvadas se distribuyeron entre el Convento Real de san Gil, la Armería, las casas del señor Marqués de Velmar y otras iglesias y casas cercanas al Alcázar incendiado.

Cuando en el año 2004 se inicia el proyecto de restauración de los ocho leones, los siete originales y la copia, que posee el Museo Nacional del Prado, se observa el buen estado de conservación que presentan los cuatro leones del Palacio Real, teniéndose la esperanza de que los siete conservados en el museo presenten el mismo buen estado de conservación que sus compañeros de palacio; sin embargo al comenzar la limpieza encontramos un dorado con numerosas pérdidas, muchas de ellas parecidas a lavados o escorrentías; la superficie presentaba arañazos y golpes, así como partes nuevas de metal hechas en intervenciones anteriores. Este estado de conservación tan diferente nos invitó a investigar los avatares sufridos por estas piezas desde el incendio del Alcázar hasta la actualidad.

---

4 Audiencia al Gran Duque de Moscovia, Anónimo, 1678. En Checa (1994: 502).

5 Resumen General de el Inventario de las Pinturas que se reservaron del real Palacio de Madrid y existen al parecer en las cassas Arzobispales de donde se han sacado algunas para el Retiro sin distinción de clases precios y tiempos. Se cita por la trascripción mecanografiada conservada en la Biblioteca del Museo Nacional del Prado, tomo VI, p. 4.

Existe numerosa información sobre la realización de estas obras y su estancia en el Salón de los Espejos, pero sobre lo ocurrido tras el incendio es más escaso. Buscando cartas y expedientes en el archivo general de palacio, así como en el archivo del museo del prado, y comparándolo con la información que nos aportaba el estado de conservación de las esculturas hemos podido acercarnos al recorrido que han seguido estas piezas hasta la actualidad.

El primer documento que hace referencia al estado de conservación de los bufetes tras el incendio lo encontramos en el Inventario de 1747 «...y de todo esto sólo se encuentra en este ofizio seis leones maltratados...»[6]. Esta descripción confirma que los leones salvados del incendio sufrieron daños en mayor o menor medida, durante la precipitada evacuación del edificio, y que probablemente parte del conjunto decorativo, como las bolas en las que apoyaban las garras, los zócalos de mármol de san Pablo o los espejos de bronce dorado se perdieron[7].

En el Inventario de 1773, realizado por Felipe de Castro, se describe cómo a uno de los leones le faltaba un pie, una mano y parte de la cola[8]. Ya sea por estar más cercano al foco del incendio o bien por ser el último en desalojarse, debió soportar altas temperaturas que unidas al peso del tablero de pórfido, le produjeron importantes deformaciones. Este león es uno de los que se conservan actualmente en el Museo del Prado (fig. 4).

Años más tarde, en 1776, la descripción hecha por Ponz del Guardajoyas y otras piezas del Palacio Real de Madrid, concretamente de las piezas situadas en el tercer suelo debajo del principal por la parte Norte, confirma que los doce leones se habían salvado del incendio y que ocho de ellos habían recuperado su funcionalidad original, ya que de nuevo estaban siendo utilizados como soportes, en esta ocasión de dos tableros de piedras duras[9]. Es muy probable que los ocho leones que se encontraban en mejor estado de conservación fueran los utilizados con este fin. Los cuatro leones restantes serían los enviados en 1783 desde Palacio a la Real Fábrica de S. M. Católica, conocida como de la China, para ser redorados[10]. No es de extrañar que se enviaran allí para su restauración, ya que había modeladores y artesanos que conocían el oficio del dorado y el empleo del bronce.

Han de pasar catorce años para encontrar el episodio que, junto con el incendio del Alcázar, explica en mayor medida el actual estado de conservación de estas obras y las intervenciones realizadas sobre ellas: Carlos III desea colocar en el Salón del Trono del nuevo Palacio Real los doce leones como esculturas exentas, cambiando así su función original e iniciándose un proceso de restauración que duraría varios años[11]. En el archivo de Palacio se conservan tres cartas que permiten acercarnos a lo sucedido desde que Carlos III proyecta recuperar los doce leones de Bonucelli hasta el fallecimiento del monarca en diciembre de 1788.

En la primera carta, fechada el 21 de octubre de 1786[12], el escultor de cámara Pedro Michel solicita el permiso para fundir algunos fragmentos de metal del incendio del Alcázar y emplearlos en la restauración de varias esculturas de bronce, entre ellas ocho leones. Se sabe por tanto, que la intervención se centró en un primer momento en la restauración de ocho de los doce leones, posiblemente los descritos por Ponz y que se encontraban ya en Palacio como soportes de unos tableros de piedras duras.

Antes de finalizar la restauración de éstos, y ya en 1788, encontramos dos cartas que hacen referencia a la petición de Pedro Michel para que se le en-

6 A. G. P. Testamentaría de Felipe V, Sección Registros, legajos 247 y 248.

7 En el Inventario de 1747 se describen dieciocho molduras y una bola de mármol y en 1773 habla de diez zócalos, quizá sobre los que estaban los leones colocados.

8 Tárrega Baldó, M.ª Luisa (2004): V.E.A. p. 173-199.

9 Ponz, A., (1776): *Viaje de España*, tomo vi, p. 538 «... doce leones de bronce dorado, grandes cuanto al natural, obras excelentes de Alejandro Algardi. Ocho de ellos reciben dos grandes y exquisitas mesas, que se hicieron en Florencia, embutidas de piedras duras y de algunas preciosas; y esta obra de los leones fue la última que hizo su autor en Roma». La primera edición de este tomo es de 1776.

10 Archivo Nacional de Palacio, en adelante A. G. P. Sección Carlos III, legajo 202.

11 Documento de 16 de junio de 1788 «... Seme entreguen para cumplir Yo con la orden del rey, que és el colocar estos doce Leones ene. Gran Salón.» A. G. P. Expediente Personal 679/8.

12 A.G.P. Expediente personal 679/8. «Madrid, 21 de octubre de 86 Señor Dn Matheo, mi Señor mio con motivo de la restauración de las Esculturas de Bronce de las quatro vitudes Cardenales, ocho leones y dos Escudos; se necesitan para acerlas varios Atributos, Plintos yguales a las que estan colocadas, unas quince, a diez, y Seis Arrovas de metal; y abiendo sabido que lo abia en el guarda joyas de S. M. De los fragmentos de la quema del Palacio antiguo, he suplicado me lo enseñen, yenefecto he visto que son varias Piezas, inútiles para otra cosa que para el Crisol; por tanto me a parecido abisarlo a V.m para aorrar los gastos de Comprarlo en la tienda, pues teniendolo, S. M: puede V.m si lo halla por Conveniente mandar que se me entreguen o sino disponer lo que se Su agrado: quedo de V.m su mas afecto, y seguro Servidor. Q. S. M. B. Pedro Michel Señor Dn Matheo de ocaranza».

treguen los cuatro leones restantes que habían sido almacenados en la Fábrica de la China[13]. Se sabe que los cuatro leones se trasladaron allí para ser redorados, pero no debieron ser intervenidos, ya que Michel solicita su traslado para restaurarlos, completando el grupo de doce y cumpliendo así los deseos del monarca. La última noticia de este período es una carta de junio de 1788 en la que se da el permiso para el traslado de los cuatro leones de la Fábrica de la China al Palacio Real para su restauración.

Los doce leones tenían la cabeza seccionada a la altura del cráneo ofreciendo de este modo una superficie plana sobre la que se apoyaban los tableros. Para transformarlos en esculturas exentas, como deseaba Carlos III, Pedro Michel fabricó unas piezas de bronce que completaban la cabeza de los leones, imitando el pelo y el cincelado de Bonucelli (fig. 5). Estos casquetes son específicos para cada león, y se atornillaron a la escultura original disimulando el tornillo con el mismo acabado dorado; aunque el cincelado final intentaba copiar el de los leones italianos es posible diferenciarlos, ya que la huella dejada por la herramienta es diferente (fig. 6).

También inicia la restauración del león más dañado, el que debido al incendio había perdido las dos patas y la cola, y se encontraba deformado. El estudio de su estado de conservación actual en el Museo del Prado, permite deducir que en este momento se intenta recuperar la forma original del torso y que se hacen de nuevo las piezas que faltan, como la cola y las patas desde la altura del tronco, sujetándolas a los restos originales –ver figura 4–. El león recupera así la forma completa y queda preparado para ser redorado. Para realizar estos trabajos, así como los casquetes de las cabezas se requiere bronce y esta necesidad queda expresada en la carta anteriormente citada en la que Michel solicita el permiso para fundir algunas piezas estropeadas durante el incendio y sin mayor utilidad que el crisol.

Una vez terminado el trabajo en bronce era necesario redorar de nuevo las esculturas, debido al mal estado del dorado original, y a las nuevas piezas de bronce (los casquetes, las patas y la cola). El dorado a fuego o dorado de molido como se denomina en las descripciones antiguas, es un tratamiento muy costoso





Figura 4. León descrito en los inventarios de 1773, donde dice que debido al incendio perdió dos patas y la cola, las piezas nuevas fueron hechas por Pedro Michel en 1787-88, y se doraron al mixtión al llegar al Museo del Prado en 1832-37. Antes y después de la limpieza. Fotografía: ©MNP.

[13] Ambas cartas en A. G. P. expediente personal Pedro Michel 679/8, fechadas respectivamente el 15 y el 16 de junio de 1788. «… *En la R. Fabrica dela China en el Buen retiro estan los quatro Leones de Bronce qe se citan en la del Sor. Michel, y q. S. M. Adado Orn. Del Intendente pa q. Quando el Maiordo mo maior abise, y embie por ellos se entreguen á efecto de restaurarlos, y colocarlos con los otros ocho en el Salón de las consultas, deseando verlos todos en el dcho. Salon según el pensamiento q. yo … los Leones, quiere el Sabatini dorarlos de nuevo por gastos de la R. Obra de Palacio, y se retrasa el todo de la restauración perfecta pª q. S. M: logre el Gusto de ver el Salon conpleto…* ».

… pase Orden al Intendente dela Fabrica dela China, paraq.e entregue a. Pedro Michel, escultor de Cama de S. M. Quatro leones q.e dice están Ens. Poder pa la recomposición de ellos… Copia Carta de Dn. Pedro Michel Madrid 13 de Junio de 1788 Sor. Dn. Matheo de Ocaranza Mi Sor. Mio: aviendo quasi concluido el restauro de ocho Leones de Bronce, de doce q. e el rey tiene, Dn. Josef Merlo me dice que los otros quatro compañeros se hallan en poder del Sor. Bonichele, Intenten.te dela Fabrica dela China del Buen retiro… Seme entreguen para cumplir Yo con la Orden del rey, que és el colocar estos doce Leones ene. Gran salón… D.n Pedro Michel, encargado dela restauracion delas Estatuas de Bronce, y otros materiales propias dela R l Corona, que adornaban el Palacio Alcazar de Madrid, y por su incendio ocurrido en la noche del dia 24 de Dic.rede 1734, y los muchos movimientos qe en tan largos años han enido, se deterjoraron…».



Figura 5. León con el casquete, este fue realizado por Pedro Michel cuando Carlos III ordena trasformar los soportes de mesas en esculturas independientes. La pieza se encuentra sin dorar debido a que el proyecto no llegó a concluirse. Fotografía: ©MNP

ya que invierte una gran cantidad de oro, no obstante es el dorado más noble y resistente. El proceso comienza con una limpieza profunda del bronce utilizando ácidos para eliminar cualquier producto que pueda impedir la unión entre el bronce y el oro, ya sean manchas, corrosión u oxidación superficial. Los efectos de esta limpieza sobre el dorado original de los leones debieron ser muy agresivos y, sumados a los daños sufridos durante el incendio y evacuación, suponemos que estos tratamientos son la causa de las manchas y pérdidas de oro que se observan en la actualidad.

Pedro Michel comienza a redorar los leones pero en diciembre de 1788 fallece Carlos III y le sucede en el trono su hijo Carlos IV, quien no parece compartir con su predecesor el interés por colocar los doce leones en el Salón del Trono. El costoso proyecto debió detenerse cuando Pedro Michel todavía está trabajando en la restauración. En ese momento, cuatro de los leones debían estar ya concluidos y redorados, por lo que serían colocados en el Salón del Trono del Palacio Real de Madrid, donde han permanecido hasta nuestros días[14]. Los demás, con los casquetes colocados en la cabeza, preparados para un dorado a fuego que no llegan a recibir, quedan ubicados en algún lugar de Palacio. Estos son los leones que se encuentran actualmente en el museo, nunca fueron redorados y por lo tanto todavía conservan el dorado original aplicado en Roma en 1651. De la intervención del último de los doce leones casi nada se puede decir por haber desaparecido.

[14] La primera referencia conocida tras la restauración de Pedro Michel la encontramos en 1811. Luna, 1993, p. 78.



Figura 6. Macrofotografía del cincelado de la melena original dorada, y del realizado por Pedro Michel sobre la melena de los casquetes, la huella dejada por el cincel es diferente. Fotografía: ©MNP.

Ingreso en la colección del Museo del Prado

Han de pasar cerca de cincuenta años para que estos leones, que quedaron sin uso, vuelvan a citarse en los documentos. El 12 de abril de 1832 el duque de Híjar, director del Real Museo de Pinturas, solicita al aposentador de Palacio que se entreguen a Valeriano Salvatierra, primer escultor de cámara, los siete u ocho leones de bronce compañeros de los del Salón de Embajadores del Palacio Real para hacer los pies del Tablero de Felipe II y la Mesa de Don Rodrigo Calderón[15].

Esta carta, en la que el aposentador de Palacio solicita los siete u ocho leones, es el primer documento en el que aparece una referencia a la posible pérdida de uno de ellos. Si en el momento de la muerte de Carlos III los documentos indican que el grupo de leones estaba completo, la desaparición debe situarse entre 1788 y 1832, año en que se entregan finalmente siete a Salvatierra para su traslado al museo.

A partir de la entrada de los siete leones en el museo en 1832 se inician las gestiones necesarias para el montaje de las mesas que requerirá, por un lado la restauración de los siete leones originales, y la fabricación de un octavo que complete el conjunto, y por otro, la obtención de las bolas en las que apoyan las patas.

Todos los leones llegaron con la cabeza cubierta por el casquete de bronce, uno de ellos había perdido el dorado de la cabeza, y otro tenía dos patas y la cola postizas en bronce sin dorar. Evidentemente, era necesario intervenir este conjunto para completarlo y lograr una estética uniforme. El restaurador que recibe el encargo de arreglar estas piezas y completar los ocho leones, fue el segundo restaurador de cámara, don José Tomás, ya que su nombre aparece en varios documentos relacionados con el montaje de las mesas en el museo[16].

Para que recuperaran su función de soporte, se retiraron los casquetes de las cabezas, quedando cuidadosamente guardados en los almacenes del Museo del Prado, donde se encuentran en la actualidad. No se redoraron las esculturas a fuego, posiblemente debido a lo costoso que resultaría, sino que se opta por utilizar pan de oro al mixtión para dorar los elementos postizos, (cola y patas) –

---

[15] Archivo del Museo del Prado, en adelante A. M. P. caja 357, exp. 9. «*... compañeros de los que existen de adorno en el Trono del salón de Embajadores de éste Real Palacio, mediante a que hallan sin destino, y que entregándolos al 1er Escultor de Cámara Dn Valeriano Salvatierra con el fin de formar con ellos los pies que deben hacerse para dos ricos tableros de mesa que existen en aquel Establecimiento propios de S. M.*» También en A.G.P. Fernando VII. 401/98.

[16] A.M.P. caja 1367, exp. 10. José Tomás fue Primer Escultor de Cámara encargado de la restauración de escultura en el Real Museo de Pintura de Su Majestad. También véase Tárraga, M.ª Luisa, V.E.A. p. XX.



Figura 7. León de plomo realizado en 1837, a su llegada al Museo, para completar el conjunto de una de las mesas. Se aprecian las garras deformadas, las fracturas trasversales de las patas, y las pérdidas de dorado repintadas con purpurina. Fotografía: ©MNP.

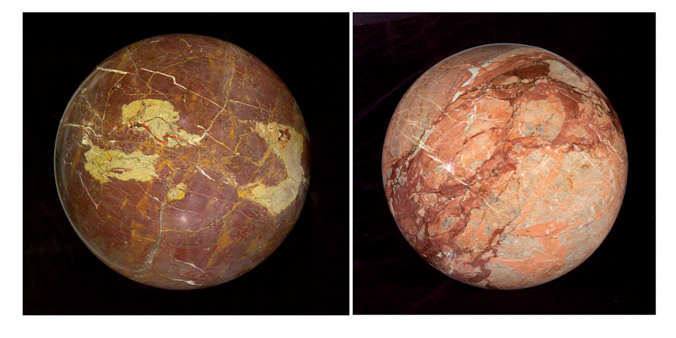


Figura 8. Las bolas que sustentan los leones son de dos tipos: a la izquierda una caliza procedente de la cantera de Espejón posiblemente original, mientras que a la derecha se muestra una caliza procedente del Pirineo Francés. Fotografía: ©MNP.

ver figura 4– y la cabeza de un león, terminándose de igualar con numerosos retoques de purpurina. Finalmente se aplicaron cerzas para entonar el conjunto y proteger el metal. Estos productos con el tiempo se oxidaron y endurecieron, dando un aspecto oscuro al conjunto de los leones y ocultando la superficie real.

Para completar el conjunto de las mesas era necesario encargar un nuevo león. En el Archivo del Museo se conserva la factura de la realización de una copia con fecha de 26 de julio de 1837, por «… los Gastos Ocasionados en la Ejecución de un león del tamaño Rl fundido en plomo por Encargo de la Junta Directiva del Rl. Museo de pinturas, para acompañar a los siete de Bronce existentes en dicho Establecimiento con destino á los pies de dos mesas de Mosáico…»[17].

Esta copia no es exacta, ya que se utilizó plomo en vez de bronce, un metal mucho más económico. Al ser el plomo más blando y maleable fue necesario rellenar el interior de las patas con un mortero que le aportara la rigidez y dureza necesarias para sostener el peso del tablero de piedra.

En la misma factura se indica que en este caso el dorado se realizará a la sisa, utilizando hojas de pan de oro pegadas sobre un adhesivo de color rojizo. Esta copia sería colocada junto con otros tres originales sustentando La Mesa de Don Rodrigo Calderón (fig. 7).

Un año después, ya con los tableros y los leones preparados, el 16 de diciembre de 1838, la dirección del Real Museo de Pinturas y Escultura solicita al Intendente General de la Real Casa y Patrimonio que se entreguen al restaurador de la Galería de Escultura, José Tomás, las siete u ocho bolas de jaspe que se encuentran en los sótanos del Real Palacio[18]. De nuevo no está claro qué se conserva en Palacio; finalmente el día 25 del mismo mes son entregadas las bolas, pero posiblemente sólo llegaran dos. El estudio de procedencia de cantera de las ocho bolas que sujetan los leones mostró que dos bolas eran una caliza rubefactada de color rojo, morado y amarillo, procedente de la región de Espejón (Soria); esta cantera estuvo activa del siglo XVI al XVIII y de allí proviene el material ornamental por

[17] A.M.P. caja 357, exp. 11. «... Por treinta a. de plomo á benticuatro r. arroba ... por seis libras de Estaño á siete imedio r. libra ... por 18. dias de trabajo al escultor Dn. Fran.co Perez ... á Dn. Fran.co Burgos, Escultor, por 10 dias ... á Dn. Jose Panuche por un vaciado de cera negra del expresado Leon ... materiales para los moldes perdidos de yeso y ladrillo ... leña para quemar los moldes y hacer la fundición ... Al baciador Juan Christofani por tres dias ... Antonio Páramo fundidor 6 dias ... Antonio el largo, peon diez dias ...». Las partidas más caras fueron las generadas por la compra del plomo y el trabajo del escultor Francisco Pérez y José Panuche.

[18] A. M. P. caja 357, exp. 11. Carta del 16 de diciembre de 1838 de la Dirección del Real Museo de Pinturas y Escultura al señor Intendente general de la Real Casa y Patrimonio. «Existiendo en uno de los Sotanos del R Palacio siete u ocho bolas de jaspe q sirvieron para sostener las garras de los Leones de bronce q se hallan en el R Museo y han de servir para sostener los dos masgnificos tableros de piedras duras y preciosas q se han de colocar en los dos grandes Salones de la Galeria de escultura de expresado Museo ruego a VM se sirva dar la orden correspondiente p q sean transportadas al mismo poniéndolos a disposición del restaurador de cha Galeria D Jose Tomas afin de que los de su debida colocación ...»

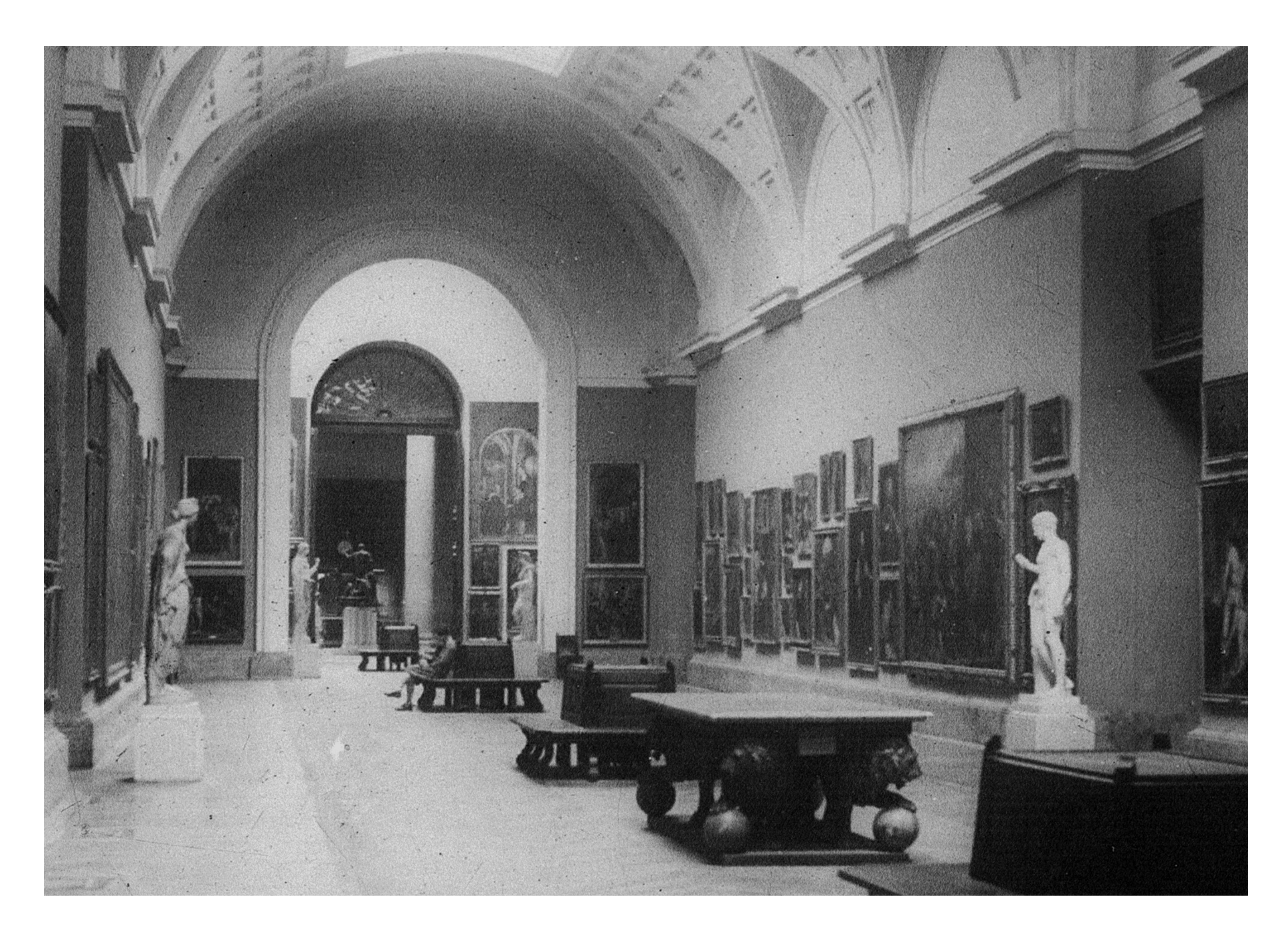


Figura 9. Fotografía de 1893-1899 de la Galería Central con el Tablero de Felipe II, la mesa de Don Rodrigo Calderón se encontraba en la Sala de Isabel II. Fotografía: ©MNP.

excelencia de los palacios reales en esos tres siglos. Mientras que en el caso de las otras seis bolas nos encontramos con una caliza brechoide roja con bandas rosas y grises procedente de la cantera de Beyrede en el Pirineo francés; sin embargo no existe documentación referente al uso de esa cantera por los palacios reales entre los siglos XVI y XVIII. Esto nos hace pensar que las dos bolas de Espejón son originales, mientras que las otras seis podrían haberse realizado en el siglo XIX por encargo del museo para el montaje de los tableros[19] (fig. 8).

En la intendencia de 1839 de la Real Casa y Patrimonio se informa al director del Real Museo de Pinturas que la Reina Gobernadora, M.ª Cristina de Nápoles, autoriza que se armen y concluyan los dos magníficos tableros de piedras duras, aceptando el presupuesto dado por el restaurador de escultura José Tomás[20]. De esta manera, con los tableros y los soportes de leones restaurados, las mesas fueron

19 El estudio ha estado supervisado por Doña M.ª Dolores Gayo, Responsable del Laboratorio de Química del Museo, y ha sido realizado por el Equipo Arbotante del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza.

20 A.G.P. Administración General 458. «… Al Director del Rl. Museo de pinturas y escultura digo con esta fecha lo siguiente: «Condescendiendo S. M. La Reina Gobernadora con lo expuesto por V. En 9, (¿). del corriente se ha servido autorizarle para que disponga se armen y concluyan, poniéndolos molduras de bronce dorado á molido y conforme á los diseños formados al // efecto, los dos magníficos tableros de piedras duras y preciosas que existen en su Real Museo…»

montadas y colocadas en los dos grandes salones de la Galería de Escultura del Museo del Prado, institución en la que han permanecido hasta nuestros días (fig. 9).

La restauración

El conjunto de doce leones encargado por Velázquez, lo componían seis leones mirando a la derecha y otros seis a la izquierda. Todos ellos proceden de dos modelos simétricos realizados en el taller de Mateo Bonucelli bajo la supervisión de Velázquez. Como se indica en el contrato, estos bocetos se realizaron en creta y de ellos se sacaron los moldes para realizar las ceras. Se fundieron a la cera perdida indirecta, por esta razón, aunque en apariencia son iguales, presentan ligeras variaciones, por ejemplo varía ligeramente la altura de la pata que sujeta la bola, ya que se haría como una pieza de cera exenta que al colocarla no quedaría exactamente en la misma posición de unos leones a otros. Las medidas generales son: alto 75 cm; ancho: 61 cm; fondo: 107 cm.

La posición de los leones es la misma, sin embargo el pelo, tanto de la cabeza como del cuerpo, es distinto en todos ellos, ya que se modeló directamente sobre la cera de cada uno de los leones. El cincelado del cuerpo también es probable que se realizara sobre la cera, lo mismo que la firma de la cola que se realizó en bajorrelieve.

La colada se hizo en dos partes, el cuerpo y la cola, cuya unión se sujetó mediante un clavo. El grosor del bronce varía de unos leones a otros, existiendo diferencias en relación a la cantidad de bronce empleado en los distintos leones. En el caso del león firmado, que suponemos que es el que se envió al Alcázar para que el Rey y Velázquez dieran su aprobación, la zona de apoyo de la cabeza tiene un remate mejor acabado y presenta una especie de moldura interna donde están situados los agujeros para recibir la tapa de madera, sin embargo en otro de los leones que posiblemente no fuera a recibir un examen tan detallado, se ahorró bronce eliminando esta moldura quedando los agujeros pegados al borde de la cabeza. El peso de las obras varía entre 130-150 kg, llegando uno de ellos a alcanzar los 165 kg, esta medida es muy relativa ya que algunos de ellos conservan restos de las estructuras metálicas de refuerzo del macho, y de los morteros, por lo que no se puede relacionar con el grosor o gasto de bronce.

En esta zona de la cabeza también se han encontrado dos tipos de marcas: unas están realizadas con muescas en el borde numerando los leones del uno al siete, por lo tanto podrían haber sido hechas cuando se mandaron al Museo del Prado, mientras que otras marcas realizadas mediante incisiones semiesféricas no aparecen en todos los leones, y podrían haber sido hechas para marcar parejas, ya que encontramos dos leones simétricos con tres marcas, otros dos con cinco marcas, y uno con dos marcas. En este caso no están relacionadas con su colocación en el museo, por lo que podrían haberse realizado cuando estuvieron colocados como bufetes pareados.

El dorado se realizó a fuego o al mercurio, tal como se describe en los documentos históricos, además esto ha quedado corroborado tras los análisis químicos al encontrar trazas de mercurio en su composición[21], y porque en el límite de la zona dorada se ha encontrado la «línea rosa», una línea de bronce rosáceo que queda entre la zona dorada y el bronce propio del dorado a fuego.

Los leones son muy estables estructuralmente, pero encontramos unas toscas cuñas de madera introducidas en las patas, estas terminaban en un taco de madera que se introducía en la base sobre la que estaban colocados. Posiblemente se colocaron en 1839 en el montaje realizado en el museo; como no eran necesarias se retiraron en los casos posibles, ya que algunas se encontraban afianzadas con clavos y retirarlas podrían suponer un daño mayor.

En 2003 comienza el proyecto de restauración del conjunto de los leones, justificado por el alto grado de oscurecimiento y suciedad superficial que presentaban, y el mal estado de conservación del león de plomo, tanto a nivel estructural como estético.

Al oscurecimiento superficial se sumaba una acumulación de suciedad en el interior, fundamentalmente polvo, pero también se encontraron colillas de puros y cigarrillos, papeles, maderas, incluso un «Resguardo de un depósito en metálico» de 1870, por la cantidad de 410 escudos.

En general la superficie de los leones presentaba daños esencialmente mecánicos, arañazos y golpes

[21] Todos los análisis de materiales de este proyecto fueron realizados por M.ª Dolores Gayo, del Laboratorio de Análisis del Museo Nacional del Prado. En este caso se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido-microanálisis por dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX).

producidos durante los movimientos y transportes. Estos se encuentran sobre todo en la parte trasera ya que para moverlos es probable que los tumbaran y arrastraran sobre ese lado. El bronce se encontraba estable y no presentaba corrosión interna ni focos activos. El oro presentaba zonas rubias, zonas de pérdida donde asomaba el bronce y tiene un color rosáceo, también en algunas zonas aparecían pérdidas en forma de gotas o escorrentías, por lo que suponemos que se produjeron cuando se realizaron las limpiezas en el taller de Pedro Michel, al preparar las esculturas para ser redoradas de nuevo.

Dos leones presentaban peor estado de conservación, uno de ellos es el que perdió parte del dorado de la cabeza y se redoró en 1832 con pan de oro al mixtión y purpurina, el mixtión se encontraba muy oxidado, oscuro y endurecido, lo mismo que la purpurina que presentaba un tono verdoso muy oscuro.

El otro es el que león que reparó Pedro Michel por encargo de Carlos III, debido a que durante el incendio se aplastó y perdió dos patas y la cola, presentaba una deformación longitudinal con fisuras a lo largo del esternón y de la panza, posiblemente Pedro Michel intentara recuperar la forma, pero no fue posible en su totalidad. Realizó las patas y la cola nuevas en bronce, sacando el molde de otros leones. Para sujetar la cola cortó la original transversalmente y sujetó la nueva con clavos, para terminar de adaptar la pieza nueva le dio forma con una escofina ya que en la superficie quedan las marcas de esta. En el caso de las dos patas no se cortó el original, únicamente se adaptaron las dos piezas nuevas sobre el original, sujetándose también con clavos. Posteriormente, en 1832, se redoró con pan de oro al mixtión y purpurina, encontrándose en la actualidad oscurecido y oxidado –ver figura 4–.

Las patas de todos los leones presentaban manchas de pintura gris y negra, procedente de las veces que se pintaron las peanas sobre las que estaban colocados.

Cuando se inicia la restauración se tomaron muestras de la capa oscura que cubría la superficie. Su análisis químico determinó que se trataba de ceras y siliconas endurecidas[22], posiblemente de productos aplicados a lo largo de los años para su protección, todo mezclado con polvo y sales procedentes del bronce.

[22] Técnica utilizada: Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, y Cromatografía de Gases – Espectrometría de masas (GC-MS).

Se realizaron pruebas de disolución de estas ceras con distintos disolventes, pero debido a la dureza que presentaban se decidió utilizar el gel de Wolbers n.º 4, que permitía una mayor actuación de los disolventes sobre la cera controlando los tiempos. El gel se retiraba con White Spirit, y se utilizó el mismo disolvente para completar la limpieza (fig. 10). Las manchas de pintura se retiraron primero de forma mecánica y se completó con el mismo gel, sin embargo en algunas zonas con recovecos se completó la limpieza con láser, ya que al tratarse de pintura negra la ablación era muy puntual y evitaba insistir de forma mecánica.

En las zonas redoradas al mixtión y con purpurinas se tomaron muestras y su análisis mostró que se trataba de un mixtión con base de aceite, y la purpurina estaba realizada con polvo de latón[23].

Se decidió no retirar del todo este dorado porque podría actuar como fondo para la reintegración cromática posterior. Por los límites se podía observar que debajo no quedaban restos del dorado original. Se intentó realizar una limpieza de la purpurina conservando el dorado al mixtión, desgraciadamente los disolventes que retiraban la purpurina también afectaban al mixtión, por lo que se desistió en retirarla en su totalidad y únicamente se realizó una limpieza superficial y puntual para eliminar las zonas más oscuras.

Una vez terminada la limpieza se aplicó como protección Incral 44, sobre éste se realizó la reintegración cromática, únicamente se reintegraron las zonas frontales, ya que las traseras una vez que se

[23] Técnica utilizada: SEM-EDX, y, GC-MS.




Figura 10. Proceso de limpieza con gel de Wolbers n.º 4, se retiraba con White Spirit, y se completaba la limpieza con el mismo disolvente. Fotografía: ©MNP.







Figura 11. Proceso de restauración de uno de los leones: estado original, limpieza y, por último, la escultura tras la reintegración cromática y colocada de nuevo en el conjunto de la mesa. Fotografía: ©MNP.

colocan de nuevo las mesas no son visibles. Se utilizó Iriodin aglutinado con goma arábiga, este pigmento se eligió fundamentalmente por su estabilidad, y aunque no consigue el mismo brillo que el oro, el efecto es parecido, y acercando una luz directa permite distinguir las zonas reintegradas de las originales (fig. 11).

Realización de la copia

El estado de conservación estructural de los leones era bueno, únicamente el de plomo presentaba importantes problemas estructurales, esto implicaba un riesgo si se quería seguir utilizando como soporte del pesado tablero de piedras duras. Al estar realizado en plomo, más blando y maleable que el bronce, el peso del tablero había hecho que la escultura se fuera deformando; así la cabeza se encontraba ligeramente hundida y las garras en las que se apoya estaban aplastadas. El principal problema era que las cuatro patas presentaban fracturas transversales, manteniéndose la escultura en pie gracias al relleno de yeso de su interior. Además la policromía del león se había realizado mediante una base de estuco sobre la que se doró con pan de oro. Con el paso del tiempo la oxidación del plomo había provocado craquelados, desprendimientos y lagunas, para taparlas utilizaron purpurinas que se encontraban oscurecidas y de color verdoso.

El león de plomo se realizó específicamente para este conjunto en 1837, por lo que se considera una pieza histórica y por ello, en un principio, se planteó mantenerlo como pieza del grupo. Sin embargo, el estudio estructural mostró que no tenía la capacidad tectónica suficiente para soportar el peso del tablero de piedra. Por este motivo se decidió sustituirlo por uno nuevo de bronce, el león de plomo ha quedado guardado y conservado como un elemento histórico perteneciente al conjunto de las mesas.

Al plantearse en qué material realizar la copia, para diferenciarlo de los originales, se tuvo en cuenta la experiencia con el león de plomo, este, al envejecer, había ido aumentado sus diferencias con respecto al resto de los leones, por lo que en este caso concreto, se consideró apropiado realizar una copia con el mismo material (bronce dorado a fuego), logrando que se integre en el conjunto y que su evolución futura sea igual a los de Bonucelli. Para evitar que se pueda producir un falso histórico, se ha inscrito en bajorrelieve en la cola de la copia «Museo del Prado MMIV». Además, debido a la contracción que sufre el bronce al enfriarse, la copia es ligeramente



Figura 12. Proceso de fundición del león nuevo: cera de la cabeza y el cuerpo. La técnica que se utilizó fue la cera perdida. Fotografía: Elena Arias.

más pequeña que el original, por lo que su tamaño menor y la firma que lleva en la cola lo distingue de los originales.

El nuevo león de bronce lo realizó la empresa Factum Arte, se tomó como modelo uno de los originales antes de su limpieza, de esta forma la capa de ceras envejecidas actuó como protección cuando se sacó el molde de silicona, del que se obtuvo la copia en cera. La fundición se realizó a la cera perdida, utilizando bronce tipo RGB (90% cobre, 5% plomo, 5% estaño). Para fundirlo se dividió en tres partes: cabeza, cuerpo, y cola, que posteriormente se soldaron entre sí (fig. 12).

El dorado se realizó a la manera antigua mediante amalgama de oro para conseguir el mismo noble acabado que los originales. Para elegir el color del oro se realizaron unas probetas variando la proporción de oro y plata, el tono más adecuado resultó en torno a un 85% de oro, y un 15% de plata (fig. 13). Se comenzó con una limpieza exhaustiva de la superficie con chorro de arena (antiguamente se realizaba con agua regia), y se completó con ácido sulfúrico. Para preparar la superficie para recibir la amalgama se dio una mano de agua viva (agua con mercurio: se prepara mezclando el mercurio con acido nítrico, formándose un nitrato de mercurio), de esta forma quedó la pieza preparada para recibir la amalgama de oro.

Para preparar la amalgama de oro se mezclaron en un crisol las virutas de oro y plata, se añadió el mercurio y se dejó reposar, el oro en amalgama es del color del mercurio y es necesario calentarlo con un soplete para que se deshaga. Se eliminaron las impurezas lavando la amalgama con agua, posteriormente se filtró a través de un trapo, eliminando el mercurio sobrante y quedando retenida la amalgama de oro.

La amalgama se extendió sobre la superficie del bronce en una capa muy fina, para que esta quede muy uniforme se terminó de extender gratándola suavemente con una brocha de latón. En ese momento la pieza tenía un aspecto totalmente plateado, del color del mercurio (fig. 14), y estaba preparada para pasar al horno y producir la sublimación del mercurio. Una vez eliminado el mercurio la superficie quedó con un aspecto dorado blanquecino o satinado, por lo que fue necesario gratar de nuevo la superficie hasta conseguir el brillo uniforme del oro.

En el nuevo león no se buscó un dorado uniforme, sino que para lograr un mayor parecido con al



Figura 13. Se realizó una gama de dorados con diferente proporción de plata, de esta se eligió el tono que más se aproximara al color de los leones originales. Fotografía: ©MNP.

antiguo dorado de los leones originales, se buscó dejar zonas con un acabado desigual, pese a esto fue necesario «envejecer» el brillo del dorado nuevo mediante cera y pigmentos (fig. 15).

Instalación en sala

El conjunto de leones pertenecientes al Museo del Prado se volvió a colocar como soporte de los dos tableros de piedras duras con la misma distribución que se decidió cuando fueron recibidos en el Museo de Pinturas en 1832.

Se retiraron las dos peanas antiguas sobre las que se encontraban colocados los leones. Estas eran distintas y se encontraban en muy mal estado, además, ya en su momento fue una reutilización cuando se colocaron como soporte de los leones al llegar al museo en 1839.

Se diseñaron dos nuevas peanas, de la misma altura que las antiguas, sobre la que se colocaron los leones, en algunos casos hubo que cajear este soporte para colocar las bolas, ya que como dijimos anteriormente la altura de la pata del león que sujeta la bola varía y en algunos casos hubo que rebajar la base para que cupiera debajo de la pata. Para una mayor protección de la zona de apoyo del tablero sobre los leones, se realizaron unas tapas de acero adaptadas a la forma de cada cabeza, se colocó entre esta tapa y el bronce original una lámina de acetato de polivinilo. Los tableros de piedras duras tampoco apoyan directamente, si no que se encuentran sobre unos bastidores de madera. (figs. 1 y 2).

El león de plomo ha quedado almacenado como elemento histórico de este conjunto, lo mismo que el conjunto de los siete casquetes realizados por Pedro Michel.

Conclusión

Un proyecto de restauración de esta envergadura requiere la realización de un amplio estudio que abarca desde el campo histórico, destacando la colaboración en la investigación con Laura Alba y el Departamento de Conservación, al campo técnico, desarrollado en el Departamento de Restauración

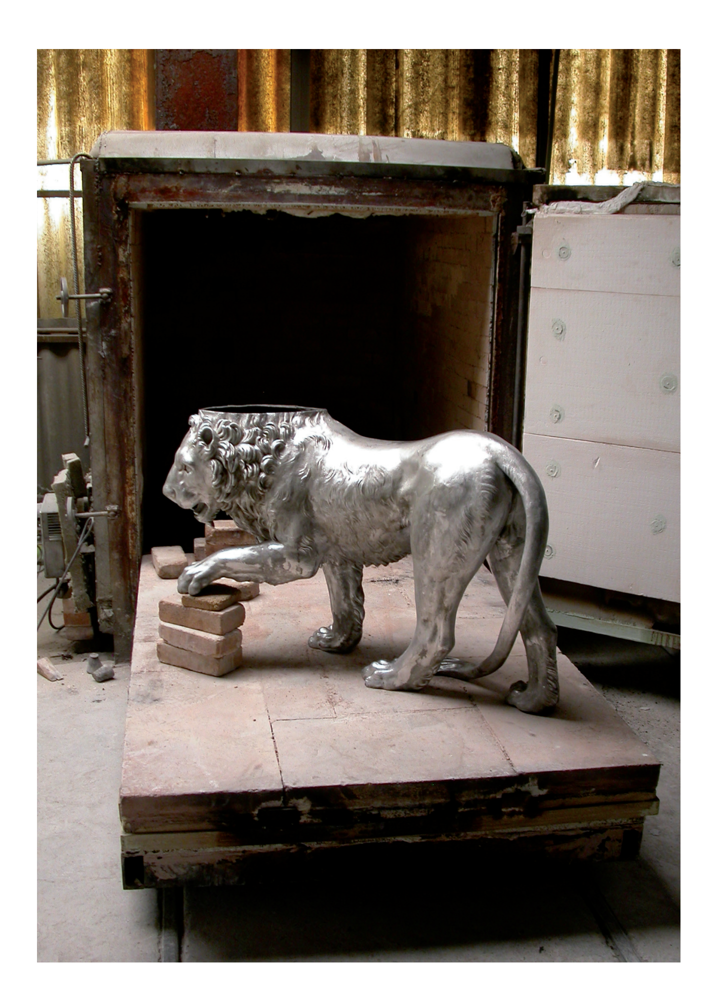


Figura 14. León de bronce con la amalgama de oro y mercurio extendida por su superficie, antes de proceder a calentarlo para producir la sublimación del mercurio. Fotografía: Elena Arias.



Figura 15. León antiguo junto a la copia realizada tras el dorado, fue necesario reducir el brillo del león nuevo mediante ceras y pigmentos, hasta lograr un acabado parecido a los originales. Fotografía: ©MNP.

por el Gabinete de Documentación Técnica y el Laboratorio de Química. Durante la restauración de los leones, las propias obras fueron confirmando muchos de los datos históricos, y al mismo tiempo éstos abrieron nuevos enfoques que ayudaban a comprender mejor este conjunto. La investigación, además de permitirnos conocer con mayor detalle la historia de estos leones desde el origen hasta la actualidad, nos ha confirmado que la idea de convertir los leones en esculturas exentas fue de Carlos III, y que los remates fueron hechos por su escultor de cámara Pedro Michel. Al mismo tiempo se ha podido acotar la fecha de la desaparición de uno de los leones entre 1788 y 1832. En la actualidad cuatro de los leones se encuentran en el Salón del Trono de Palacio Real como esculturas independientes y redorados, tal como deseaba Carlos III. Mientras que los siete leones que se encuentran en el Museo del Prado, se conservan tal como los proyectó Velázquez, como soportes de mesa conservando el dorado original aplicado en Roma.

Bibliografía

Checa, Fernando (ed.) (1994): *El Real Alcázar de Madrid. Dos siglos de arquitectura y coleccionismo de la Corte de los Reyes de España. Catálogo de la exposición (16 de septiembre-13 de noviembre de 1994)*. Barcelona: Nerea.

Luna, Juan J. (1993): *Las pinturas y esculturas del palacio Real de Madrid en 1811*. Madrid: Fundación Rich.

Ponz, Antonio (1776): *Viage de España, o Cartas en que se da noticia de las cosas más apreciables y dignas de saberse, que hay en ella*. Madrid: Ibarra.

Roma (1650): *Archivio di Stato*. 30 Notai Capitolini, Ufficio 32, vol. 144.

Tárraga Baldó, María Luisa (2004): «Alfonso de Grana y la restauración de la Colección Real de Escultura en el siglo xviii». Archivo Español de Arte, vol. LXXVII, n.º 305, pp. 21-33.

Restauración de las luminarias del antiguo Palacio de Correos de Buenos Aires, Argentina

Ricardo Domingo Marchese

Marchese Restauraciones. Buenos Aires, Argentina

info@ricardomarchese.com.ar

Resumen

Con motivo de los festejos del bicentenario de la República Argentina, en el Palacio de Correos se están llevando a cabo obras para convertirlo en un centro cultural. Entre otras, se desarrollan tareas de restauración de un sector del edificio, que incluyen el reacondicionamiento de 832 artefactos de iluminación. Estos artefactos, en su gran mayoría de bronce, presentan distintos formatos, tamaños y grados de deterioro. Mediante técnicas variadas de restauración, estos artefactos volverán a iluminar los salones de este palacio, que es un testimonio de un rico pasado arquitectónico de la ciudad de Buenos Aires.

Palabras clave

Correo, bronce, Buenos Aires, artefactos de iluminación.

Abstract

In the frame of the 200 th Argentinean anniversary celebrations, works are being carried at the Posts and Telecommunications Palace in order to transform it into a cultural center. The restoration of the building includes the 832 lightning appliances. Most of these are made of bronze and present different shapes, sizes and levels of damage. The task is bringing them back to their original functions and placements and preserve the building as much as possible, for it is a testimony of a rich architectural past of Buenos Aires city.

Keywords

Posts, bronze, Buenos Aires, lightning appliances.

El edificio

El edificio (fig. 1) construido para «Centralizar las actividades del Correo» fue inaugurado en 1928, ocupando una manzana y sumando, con sus ocho pisos, más de 100.000 m² cubiertos.

De arquitectura neoclásica, obra del francés Norbert Maillart, es un edificio académico de valor histórico y patrimonial catalogado Monumento Histórico Nacional.

Se dispuso su intervención para la puesta en valor, restauración y reciclado para el funcionamiento del Centro Cultural del Bicentenario.

En el sector «noble o ceremonial», de alta calidad arquitectónica y ornamental, se encuentran la mayoría de los 832 artefactos de iluminación que se están restaurando (figs. 2 y 3).

Los artefactos

Se cuentan cuarenta y tres modelos distintos de artefactos de iluminación, desde simples de una iluminaria con difusor de opalina hasta arañas de cuarenta y cinco luces con un diámetro de 3,48 m. En el sector originalmente destinado al público, suspendida desde 8m de altura mediante caños labrados, están los artefactos cilindro/ octogonales de 1,60 m de diámetro y 2,57 m de altura. Los cristales difusores de luz son: tulipas simples, multifoliadas, vidrios planos tallados, biselados y esmerilados, semiesferas talladas y esmeriladas y difusores de opalina y de alabastro. La totalidad presentaba patina florentina. El 96% de los artefactos es de bronce y un 4% son plafones de cobre. Los artefactos codificados como CC2 están conformados por una campana de bronce y de cobre (figs. 4, 5 y 6).



Figura 1. Palacio de Correos y Telecomunicaciones, Ministerio de Obras Públicas, 1933.



Figura 2. Gran vestíbulo, Ministerio de Obras Públicas, 1928.

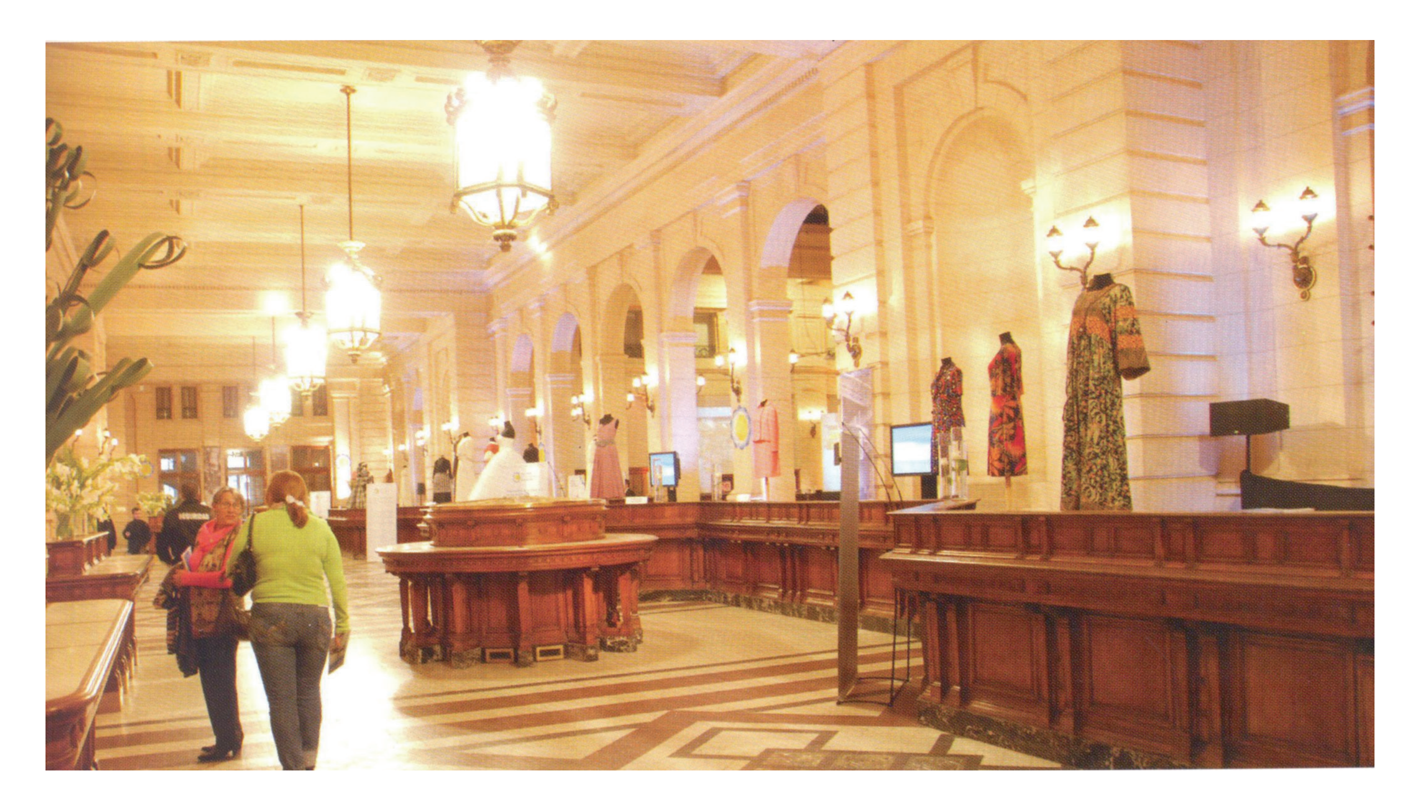


Figura 3. Gran vestíbulo. Fotografía: *Revista Hábitat,* noviembre, 2010.

Estado de los artefactos

A lo largo de los 81 años de antigüedad, los artefactos «sufrieron» innumerables deterioros, principalmente por la obra de mantenimiento ejecutadas sin rigor ni orientación técnica. Por ejemplo, el barnizado aplicado sobre asentamiento polutivo o sobre rayaduras que deterioraban la patina.

Otras patologías detectadas: manchas, chorreaduras de pintura, roturas fisuras, desgaste de pátinas, pérdidas fragmentarias, reemplazo de piezas por malas réplicas, faltantes de piezas de sujeción (reemplazadas incorrectamente).

Aproximadamente, un 25% de las piezas de vidrio estaban reemplazadas por réplicas de plástico.



Figura 4. Artefacto AP4 desarmado. Fotografía: Marchese Restauraciones, 2010.

Tareas de restauración

El objeto de la restauración es restituir su perfecto funcionamiento y descubrir los detalles de la superficie y de la decoración, pero dejando constancia del paso del tiempo. Los bronces no deberán tener la apariencia de nuevos antes de desmontarlos, se registran fotográficamente para la documentación secuencial de cada uno. Seguidamente se efectúan las estratigrafías de rigor.

Las tareas comenzaron en 2009 y continúan en la actualidad. Esto se debe a que los artefactos ya restaurados deben esperar para su colocación a que las y/o cielorrasos estén terminados. Para afrontar los trabajos se montó un taller con depósito (120 m^2) dentro del edificio con un plantel de 20 artesanos.

A los artefactos se les retiran los difusores o tulipas, acondicionándolos en cajas individuales identificadas. Algunos artefactos no se desmontaron de su ubicación original por que el desarme implicaba gran posibilidad de roturas por los anclajes y roscas «clavadas» por el tiempo transcurrido.

Los tratamientos son variados. Pueden ser secos o húmedos, mecánicos o químicos. Cuando la intervención es con calor o nueva soldadura es imprescindible repatinar. Aquellas piezas faltantes o sumamente deterioradas se reemplazan por réplicas: modelar, fundir, maquinar, cincelar y pulir, rehacer la pátina florentina y el laqueado final.

Para la reposición de las piezas vítreas se fabricaron moldes de acero para el soplado del vidrio y posterior corte, tallado, biselado y esmerilado (figs. 7 y 8).



Figura 5. CC2 Antes de ser restaurado. Fotografía: Marchese Restauraciones, 2010.



Figura 6. CC2 Siendo restaurado. Fotografía: Marchese Restauraciones, 2010.



Figura 7. Despacho del Director General Ministerio de Obras Públicas, 1929.

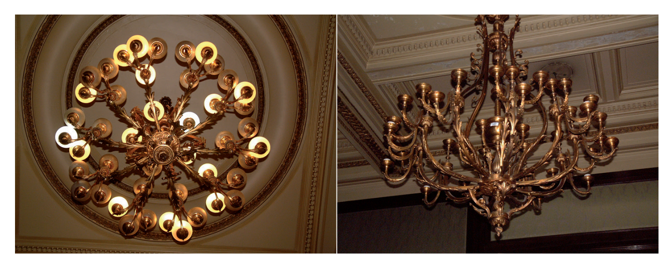
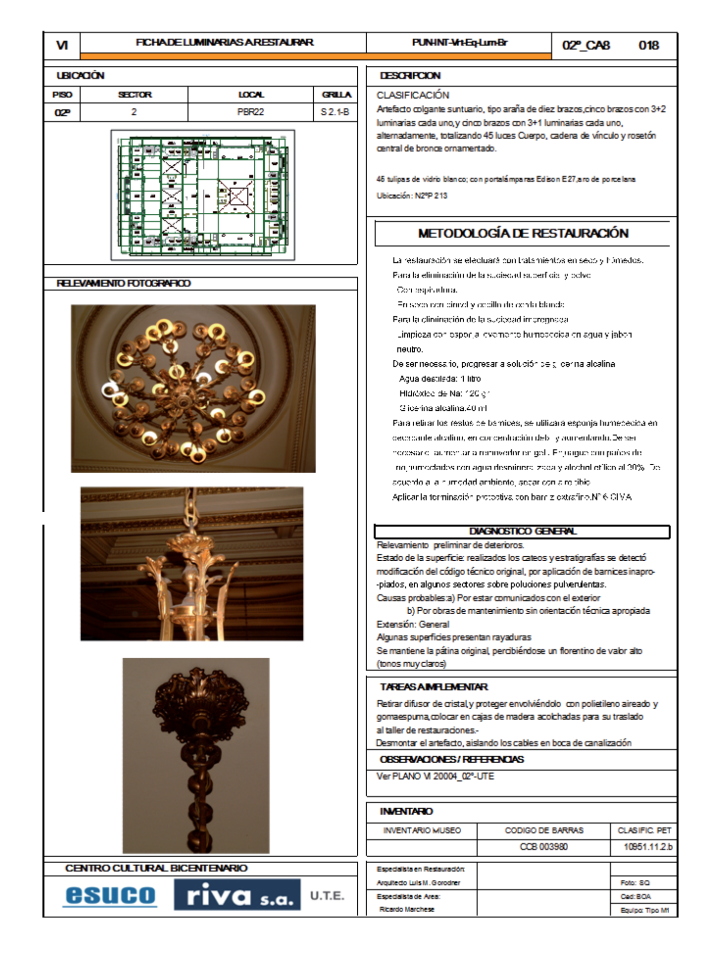


Figura 8. CA8 Araña de 45 Luces. Fotografía: Marchese Restauraciones, 2010.

Metodología de restauración

- La restauración se efectuará con tratamientos en seco y húmedos.
- Para la eliminación de la suciedad superficial y el polvo:
  - Con aspiradora.
  - En seco con pincel y cepillo de cerda blanda.
- Para la eliminación de la suciedad impregnada:
  - Limpieza con esponja levemente humedecida en agua y jabón neutro.
  - De ser necesario, progresar a solución de:

    Glicerina alcalina
    Agua destilada: 1 litro
    Hidróxido de Na: 120 gr
    Glicerina alcalina: 40 ml
- Para retirar los restos de barnices, se utilizará esponja humedecida en decapante alcalino, en concentración débil y aumentando. De ser necesario, aumentar a removedor en gel. Enjuague con paños de lino, humectados con agua desmineralizada y alcohol etílico al 30%. De acuerdo a la humedad ambiente, secar con aire tibio.
- Aplicar la terminación protectora con barniz extrafino, n.º 6 CIMA.
- Rehacer a nuevo la instalación eléctrica, según especificaciones técnicas.
- Por cada artefacto que se restaura se debe efectuar una ficha que deje constancia de los métodos utilizados para su reacondicionamiento. A continuación un ejemplo (fig. 9).



VI	FICHA DE LUMINARIAS A RESTAURAR	PUN-INT-Vn-Eq-Lum-Br	02º_CA8 018

UBICACIÓN

PISO	SECTOR	LOCAL	GRILLA
02º	2	PBR22	S 2.1-B

DESCRIPCION

CLASIFICACIÓN
Artefacto colgante suntuario, tipo araña de diez brazos,cinco brazos con 3+2 luminarias cada uno,y cinco brazos con 3+1 luminarias cada uno, alternadamente, totalizando 45 luces Cuerpo, cadena de vínculo y rosetón central de bronce ornamentado.

45 tulipas de vidrio blanco; con portalámparas Edison E27,aro de porcelana
Ubicación: N2ºP 213

RELEVAMIENTO FOTOGRAFICO

METODOLOGÍA DE RESTAURACIÓN

La restauración se efectuará con tratamientos en seco y húmedos.
Para la eliminación de la suciedad superficial y polvo:
Con aspiradora.
En seco con pincel y cepillo de cerda blanda.
Para la eliminación de la suciedad impregnada:
Limpieza con esponja levemente humedecida en agua y jabón neutro.
De ser necesario, progresar a solución de glicerina alcalina
Agua destilada: 1 litro
Hidróxido de Na: 120 gr
Glicerina alcalina:40 ml
Para retirar los restos de barnices, se utilizará esponja humedecida en decapante alcalino, en concentración débil y aumentando. De ser necesario, aumentar a removedor en gel. Enjuague con paños de lino,humectados con agua desmineralizada y alcohol etílico al 30%. De acuerdo a la humedad ambiente, secar con aire tibio.
Aplicar la terminación protectiva con barniz extrafino.Nº 6 CIMA

DIAGNOSTICO GENERAL

Relevamiento preliminar de deterioros.
Estado de la superficie: realizados los cateos y estratigrafías se detectó modificación del código técnico original, por aplicación de barnices inapro--piados, en algunos sectores sobre poluciones pulverulentas.
Causas probables:a) Por estar comunicados con el exterior
b) Por obras de mantenimiento sin orientación técnica apropiada
Extensión: General
Algunas superficies presentan rayaduras
Se mantiene la pátina original, percibiéndose un florentino de valor alto (tonos muy claros)

TAREAS A IMPLEMENTAR

Retirar difusor de cristal,y proteger envolviéndolo con polietileno aireado y gomaespuma,colocar en cajas de madera acolchadas para su traslado al taller de restauraciones.-
Desmontar el artefacto, aislando los cables en boca de canalización

OBSERVACIONES / REFERENCIAS

Ver PLANO VI 20004_02º-UTE

INVENTARIO

INVENTARIO MUSEO	CODIGO DE BARRAS	CLASIFIC. PET
	CCB 003980	10951.11.2.b

CENTRO CULTURAL BICENTENARIO
esuco riva s.a. U.T.E.

Especialista en Restauración: Arquitecto Luis M. Gorodner		Foto: SQ
Especialista de Area: Ricardo Marchese		Cad: BOA Equipo: Tipo M1

Figura 9. Ficha de CA8. Imagen: Marchese Restauraciones, 2010.

Análisis de cloruros en la zona grafitizada de un cañón de hierro procedente del pecio Bucentaure (La Caleta, Cádiz) tratado mediante polarización catódica de baja intensidad

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz
manuel.bethencourt@uca.es

Luis Carlos Zambrano
Dpto. de Restauración y Conservación
Museo de Cádiz

Resumen

Un cañón de hierro del calibre 12-largo procedente del pecio Bucentaure (La Caleta, Cádiz) ha sido estabilizado mediante polarización catódica a baja densidad de corriente en el laboratorio del Centro de Arqueología Subacuática del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (CAS-IAPH). Entre los restos del navío Bucentaure, buque de la flota combinada hispano-francesa en la Batalla de Trafalgar –1805–, existen un gran número de cañones de hierro recubiertos por gruesas capas de concreción mineral y colonización biológica. Uno de los cañones más representativos del pecio del calibre 12-largo ha sido extraído para su estudio y conservación. El proceso de estabilización electroquímica mediante polarización con baja densidad de corriente ha permitido la total extracción de los cloruros contenidos en la zona grafitizada del cañón. El resultado de los análisis realizados mediante DRX, XRF y SEM/EDX sobre muestras tomadas a distinta profundidad en la zona grafitizada se constituye como una herramienta eficaz para comprobar el éxito del tratamiento.

Palabras clave

Cloruros, cañón, estabilización, polarización, conservación, hierro.

Abstract

An iron cannon, 12-long caliber, from the wreck Bucentaure (La Caleta, Cádiz) is stabilized by cathodic polarization at low current density in the laboratory of the Underwater Archaeology Centre of the Andalusian Institute of Historical Heritage (CAS-IAPH).

Among the remains of the ship Bucentaure, ship of the fleet combined Spanish-French at the Battle of Trafalgar -1805- there are a large number of iron cannons covered by thick layers of mineral and biological colonization. One of the most representative cannons from the wreck has been removed for study and conservation. The electrochemical process of stabilization by polarization with low current density has allowed the complete removal of chloride content in the graphitized zone of the cannon. The result of the analysis performed by XRD, XRF and SEM/EDX on samples taken from different depths in the graphitized zone was established as an effective tool to monitor the success of treatment.

Keywords

Chloride, cannon, stabilization, polarization, conservation, iron.

Introducción

Los objetos de hierro fundido son un material muy abundante en los pecios de época contemporánea. En las prospecciones submarinas se localizan frecuentemente cañones de hierro que constituyen el más evidente, sino el único, vestigio del hundimiento de navíos militares. La interpretación arqueológica de estos materiales se enfrenta a la dificultad de documentar fielmente unos objetos cubiertos por capas de concreción que impiden acceder a las dimensiones originales y las marcas de fundición necesarios para su identificación. El contenido en grafito (>2%) de las fundiciones permite conservar las dimensiones originales de la zona mineralizada al formar una retícula tridimensional que actúa como matriz para el resto de los productos de corrosión (North, 1987: 207-252). La técnica de registro y conservación *in situ* (Zambrano y Bethencourt, 2001: 83-90) es una solución especialmente útil por la posibilidad de obtener información arqueológica de forma puntual sin poner en riesgo la conservación de los objetos. De esta forma, el Centro de Arqueología Subacuática del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (CAS-IAPH) ha venido empleando la documentación submarina para evitar la extracción indiscriminada de objetos, reduciendo el gasto económico y favoreciendo los dictados de conservación *in situ* del patrimonio cultural subacuático (UNESCO-UCH, 2001).

Ocasionalmente es necesario recurrir a la extracción de piezas para su estudio. Este hecho conlleva la conservación a largo plazo de dichos objetos para lo cual se precisa extraer los cloruros contenidos en los productos de corrosión. Un examen de diferentes técnicas de limpieza de cloruros, ha mostrado que el paso limitante en la liberación de los mismos es su difusión desde los productos de corrosión (Rendón y Valencia, 2003: 9-14). El aumento de la velocidad de difusión de los cloruros en los productos de corrosión se consigue transformando los compuestos de hierro en otros más densos mediante su reducción. Dicha reducción se puede llevar a cabo por varios medios, siendo la electrólisis uno de los más eficaces (Walker, 1996: 69-71). En la electrólisis, la aplicación de intensidades bajas de corriente minimiza la evolución de hidrógeno en el cátodo, aumentando la velocidad de extracción de los cloruros al incrementar el área disponible para su difusión. Adicionalmente, el empleo de intensidades de corriente bajas permite conseguir la consolidación de la zona grafitizada debido a la reducción de los oxhidróxidos de hierro que la componen, principalmente akaganeita $Fe^{3+}O(OH)(Cl_x)$, que se transforma inicialmente en goetita FeO(OH) y posteriormente en magnetita Fe_3O_4 o $FeO \bullet Fe_2O_3$ (Cornell y Giovanoli, 1990: 469-475). Este compuesto, más denso, favorece la difusión de los iones cloruros desde el interior de la pieza y consolida la parte metálica externa evitando posteriores oxidaciones.

Ensayos previos realizados sobre material de fundición han demostrando la efectividad de la polarización catódica de baja intensidad de corriente para la extracción de iones cloruro de la estructura de akaganeita, principal producto de corrosión del hierro en medio marino (Bethencourt *et al.*, 2004: 420-425). En este estudio en concreto, la monitorización del proceso se comprobó aplicando el método Rietveld a los patrones XRD de muestras extraídas de la superficie corroída después del tratamiento.

Con los tratamientos para la eliminación de los cloruros se reduce significativamente la tendencia a la corrosión que puede ser controlada mediante técnicas «convencionales» (North, 1987). En la aplicación de dichos tratamientos se carece, sin embargo, de pautas fiables para comprobar la eficacia sobre el fin último del tratamiento, cual es la preservación de los objetos frente a la corrosión. El consenso general en

cuanto a la necesidad de extraer los cloruros no se corresponde con la arbitrariedad en el control de los tratamientos (North y Pearson, 1987: 174-186) monitorizados habitualmente según la concentración de cloruros con recomendaciones dispares según autores que varian entre 5 y 1000 mg/l (Fernández, 2003: 279-302) como valor residual para concluir el tratamiento. La medida de concentración solo puede utilizarse como indicador en la evolución del tratamiento, y nunca como factor para determinar la finalización del mismo, por no informar de la cantidad de los cloruros remanentes en los productos de corrosión. El análisis de los cloruros en las capas de corrosión, antes y despues del tratamiento, es la única evidencia sobre la eficacia de un tratamiento. Este trabajo pretende establecer la cántidad mínima residual de cloruros compatible con la conservación del objeto de hierro cuyo tratamiento se complemente con medidas de protección directas –resinas y ceras– e indirectas –control ambiental–.

El cañón del calibre 12 largo del Bucentaure, objeto de este artículo, fue tratado de forma intermitente y no monitorizada desde 2005 hasta 2008. El reinicio del tratamiento mediante polarización catódica de baja intensidad en 2009 plantea la duda sobre la cantidad de cloruros remanentes en el objeto. En esta situación se origina el proyecto para la caracterización de fases minerales en el tratamiento electrolítico de los cañones de hierro depositados en el CAS-IAPH que propone un control paralelo a las mediciones potenciométricas que determinan la concentración de cloruros en la solución de tratamiento. Este control consiste en determinar la disminución progresiva de los cloruros en los productos de corrosión mediante un análisis directo de los mismos que permita establecer una correspondencia entre la cantidad de cloruros extraidos y los remanentes, así como su distribucion dentro de la zona grafitizada.

Material y métodos

El desarrollo de la intervención ha comprendido las siguientes fases:

- Remoción mecánica de la fase exterior compuesta por precipitados minerales y esqueletos calcáreos, incluyendo la desconcreción del «ánima» mediante una corona de corte que permitió recuperar diversos elementos del sistema de munición.
- Instalación de la celda electrolítica e inicio del tratamiento de estabilización mediante polarización catódica con una densidad de corriente de 0,05 mA/cm^2. La corriente eléctrica ha sido proporcionada por una fuente estabilizada KERT modelo AT5 mediante control de tensión (1-15 V) e intensidad libre (5 A max.).
- Monitorización del proceso mediante potenciometría con electrodo de ión selectivo CRISON 96-52 Cl- y electrodo de referencia 42-41 CRISON Ag/AgCl acoplados a un pH-metro GLP 22 CRISON M hasta obtener valores de 100 ppm.
- Medición del potencial catódico mediante un multímetro digital con electrodo de referencia Ag/AgCl CRISON 52-41 para referenciar valores a un diagrama de Pourbaix.
- Análisis de las fases minerales que componen la zona grafítica mediante difracción de rayos X (DRX), espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) y microscopía electrónica de barrido y espectrometría de rayos X (SEM/EDX) para detectar valores residuales de cloruros y comprobar la eficacia del tratamiento.

Conservación y restauración

En el proyecto Trafalgar, durante la campaña de octubre de 2005, el Centro de Arqueología Subacuática del IAPH extrajo dos cañones de hierro fundido del denominado yacimiento «Bajo del Chapitel»; un cañón del calibre 12 largo y una carronada, de los siglos XVIII y XIX respectivamente. Ambos cañones pertenecían a un conjunto unitario de 22 piezas de artillería de línea cuyo análisis particular apoyado en las fuentes documentales ha permitido identificarlos como pertenecientes al buque insignia francés Bucentaure, que combatió en la Batalla de Trafalgar el 21 de octubre de 1805 al mando del almirante Jean P. Villeneuve (Martí, 2006: 628-643).

La extracción del cañón (fig. 1) se realizó con apoyo de una embarcación dotada de grúa que permitió elevar el objeto convenientemente embragado *in situ* tras su desconcrección del fondo rocoso donde se hallaba adherido. En el transporte del objeto hasta las instalaciones del CAS-IAPH se observan medidas de conservación preventiva centradas en el acondicio-

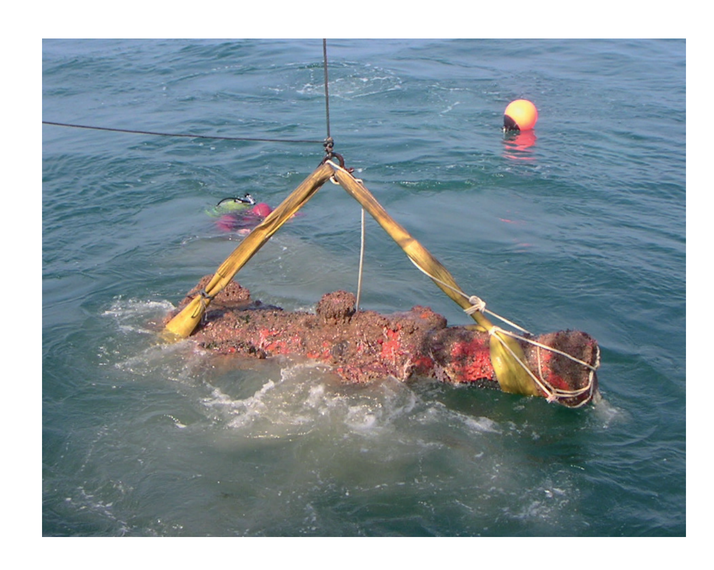


Figura 1. Extracción del cañón a la superficie mediante grúa: Fotografía: Mercedes Gallardo.

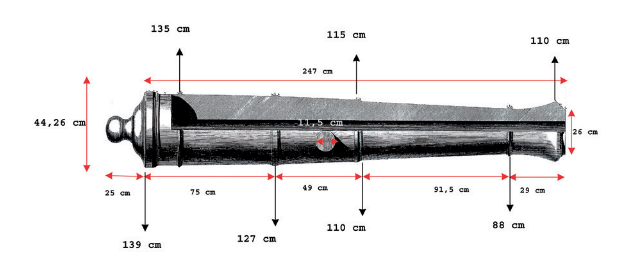


Figura 3. Croquis con las dimensiones del cañón 12 largo sobre un grabado de época, según Josefa Martí.

namiento mecánico (soportes de apoyo horizontal) y químico-físico (barreras protectoras de la radiación solar, humectación frecuente con agua de mar). En el laboratorio del CAS-IAPH la pieza es recepcionada en el tanque de tratamiento fabricado en fibra vidrio y poliéster conteniendo una solución inhibidora de NaOH 0,5 M en agua desmineralizada.

Posteriormente se removieron mecánicamente las concreciones adheridas dejando a la vista la cara externa de la denominada zona grafitizada, una capa de varios centímetros de espesor compuesta por H_2O, FeO (OH), SiO_2, Fe_3C, cloruros de hierro y grafito. En esta capa se han podido documentar inscripciones de fabricación en el plano de ambos muñones y la parte superior de la faja alta de culata (fig. 2).



Figura 2. Marcas de fundición en la faja alta de culata. Fotografía: Ana Bouzas.

El trabajo de desconcreción mecánica se realizó manualmente con cinceles y martillo para desprender las partes más voluminosas. En la superficie de la zona grafitizada, más vulnerable al esfuerzo físico debido a su escasa consistencia (dureza: 2-3 escala de Mohs), se actuó en ángulo incidente de 45º con micro-percutores neumáticos e instrumentos de madera[1]. Durante la operación se lavó la superficie con abundante agua dulce para despejar la zona de trabajo y evitar la deshidratación. Desprovisto de concreción, las dimensiones del cañón se corresponden con la reglamentación de la artillería francesa del año 1778 (fig. 3).

En el transcurso del tratamiento se realiza el barrenado interior del cañón mediante una corona cilíndrica que limpia el hueco del «ánima» concrecionada (fig. 4). Esta operación es necesaria para completar la estabilización del cañón facilitando la difusión de cloruros a través de las paredes internas del mismo. Como resultado se recupera la munición que portaba el cañón cuando se produjo su hundimiento. Esta munición consiste en una palanqueta de hierro y un saquete de metralla formado por 20 balas de pequeño calibre.

Para la elevación y el desplazamiento de la pieza se ha utilizado una grúa móvil MKS 2000/P PW hidráulica, 2.000 kg. max., de brazo extensible. A fin de repartir los esfuerzos y provocar el menor daño en la superficie de la zona grafitizada se ha utilizado un balancín BANDATEX 2 TN x 1500 mm para elevación

[1] Informe técnico de conservación restauradora A. Bouzas (IAPH).

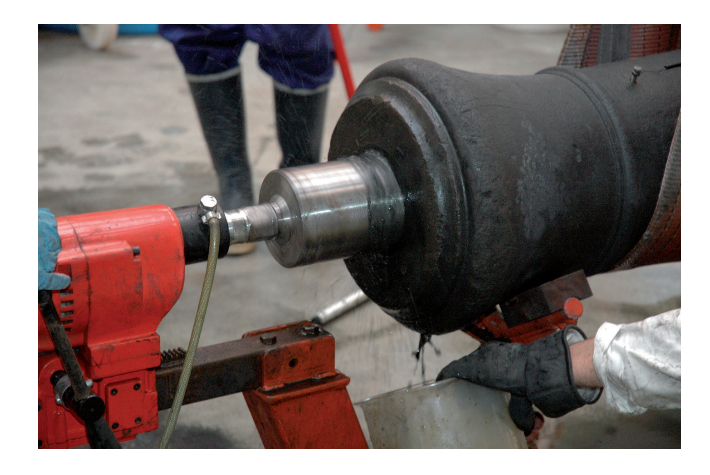


Figura 4. Proceso de barrenado del «ánima»; detalle de la corona penetrando la boca del cañón. Fotografía: Aurora Higueras.

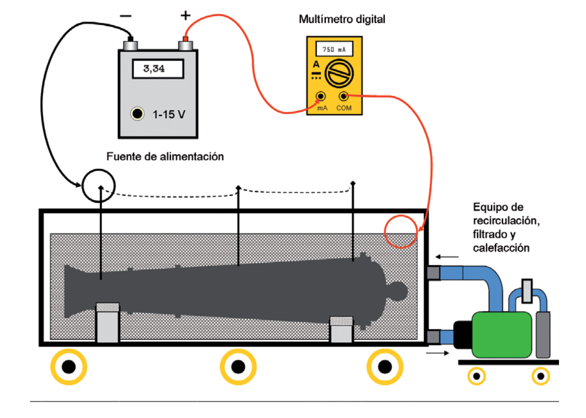


Figura 5. Esquema del sistema de tratamiento; celda electrolítica, multímetro, fuente de alimentación y equipo de recirculación, filtrado y calefacción. Autor: L. C. Zambrano.

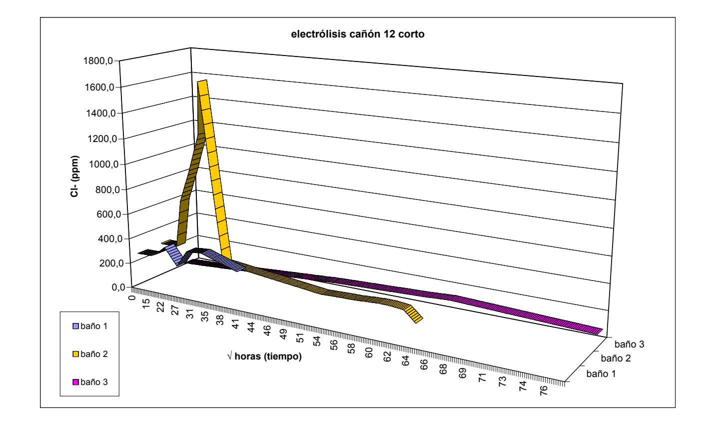


Figura 6. Gráfica del proceso de decloruración.

equilibrada de cargas longitudinales con dos eslingas planas de ancho especial –30 cm–.

En la construcción de la celda electrolítica, para el cátodo, se han instalado tres varillas de acero inoxidable roscado (largo: 400 mm/diam.: 5 mm) perpendiculares y equidistantes en sentido longitudinal sobre la parte inferior del cañón girado 180º respecto a su posición natural[2] durante el transcurso del tratamiento.

Las varillas se colocan en contacto eléctrico con el núcleo metálico realizando un taladro con broca HSS cobalto de 4,5 mm y posteriormente se rectifica con macho roscado de 5 mm. Las varillas se roscan en el núcleo metálico y se comprueba la efectividad de la conexión eléctrica con un multímetro situando las puntas sobre la varilla insertada y el metal del orificio adyacente. La mayor parte de la varilla se enfunda en tubo de silicona para evitar el contacto con el ánodo circundante. Los cables de corriente se conectan firmemente en la varilla fuera del electrolito por razones de conservación y facilidad de mantenimiento.

El ánodo se confecciona con malla electrosoldada de acero inoxidable AISI 316 (grosor de hilo: 1,5 mm/ancho de luz: 11×11 mm) de forma tubular alrededor del cañón con una distancia media de 150 mm respecto del cañón evitando el contacto con el mismo[3] (fig. 5).

La corriente impuesta procede de una fuente de alimentación estabilizada KERT modelo AT5/3,5 A (12 Vdc) –5 A max.– con tensión de salida regulable de 1 a 15 V. La intensidad aplicada se ha establecido a partir de una densidad de corriente de 0,05 mA/cm^2 cuya eficacia en la remoción de cloruros ha demostrado ser superior respecto a otras más elevadas (Carlin, Keith, y Rodríguez, 2001: 68-76). Para calcular la intensidad de corriente impuesta se ha estimado una superficie aparente de 15×10^3 cm^2 dando como resultado 750 mA que han sido regulados en tensión constante e intensidad libre monitorizada a través de un multímetro digital EDC 20A. El ajuste de la tensión se ha realizado periódicamente para corregir las desviaciones de intensidad y mantener la densidad de corriente en los valores prefijados. Periódicamente se ha controlado el potencial catódico mediante un electrodo de referencia CRISON 52-41 Ag/AgCl co-

[2] Esta posición se ha elegido para evitar los orificios en la parte superior donde tendrían un mayor efecto visual.

[3] La separación ha sido lo más ajustada al efecto de conseguir una mayor eficacia en la atracción de los cloruros hacia el ánodo.

nectado a un voltímetro digital EDC 20A dando valores entre -0,870 V y -0,910 V vs electrodo de Ag/AgCl que sitúan al objeto próximo a la teórica zona de reducción electroquímica para el ión ferroso (Fe^0 – 2e → Fe^{+2}) (Hamilton, 1976).

El tratamiento se ha realizado en un tanque laminado de poliéster y fibra de vidrio con refuerzo perimetral y válvulas para desagüe-llenado en PVC 2» con capacidad de 3 m^3. Para mejorar la eficacia del tratamiento (North y Pearson, 1978: 174-186) se ha acoplado un equipo de filtrado, recirculación y calefacción de soluciones acuosas consistente en una bomba auto-aspirante ESPA NIPER1 350M con filtro de sólidos 4000 L+MIPER 1-350M carga de ZEBRELITE y calostato 3,0 KW con mangueras de conexión GRE. D. 38 mm-580mm.

En el transcurso del tratamiento se han aplicado tres baños de electrolito, solución de NaOH 5M (2% p/v) en agua desmineralizada, sobre un volumen total de 2.000 litros. Las pérdidas ocasionadas por evaporación, fugas accidentales y otras variaciones ocasionadas durante los trabajos de mantenimiento se han corregido con adición de agua e hidróxido sódico para mantener un pH 13-14. La concentración de cloruros se ha medido por potenciometría con electrodo de ión selectivo CRISON 96-52 Cl^- y electrodo de referencia 42-41 CRISON Ag/AgCl acoplados a un ph-metro GLP 22 CRISON. En la gráfica de la figura 6 para el seguimiento del proceso se ha expresado en concentración de cloruros (ppm Cl^-) frente al tiempo empleado (√ t). El tiempo total de tratamiento ha sido de 11.520 horas finalizándose cuando se alcanzaron valores estables de 100 (± 10) ppm de Cl (fig. 6).



Figura 7. Aplicación de las capas superficiales de protección mediante pincelado. Fotografía: Josefa Martí.

Completado el proceso de estabilización se realizó un lavado intensivo con recirculación de agua desmineralizada (20-30 µS/cm) controlado por conductivimetría con un equipo portátil CRISON CM 35 (rango de medición de 0,01 µS/cm → 500 mS/cm) durante 536 horas hasta alcanzar un valor estable de 330 µS/cm. La deshidratación se ha realizado mediante inmersión en dos baños sucesivos de etanol/acetona (1:2) dentro de una bolsa estanca de bi-laminado aluminio/polietileno termosellado con capacidad para 540 litros. El proceso se ha controlado mediante un densímetro digital DMA 35 N Antón Par (rango de 0,0001 g/cm^3) resultando el segundo baño con una pureza del 95%. El trasvase de disolventes se ha realizado con una bomba para sustancias inflamables LUTZ ½» NTC, accionada por aire comprimido con cuerpo interior de nailon y teflón. El proceso de deshidratación se ha completado mediante control ambiental con deshumidificador portátil modelo IODEUM (caudal: 150 m^3/h) en laboratorio de 60 m^3 mantenido una HR constante de 30% durante 6 días (fig. 7).

La protección física frente a la corrosión se ha completado mediante un sistema bicapa de resina acrílica y cera mineral especialmente indicado para ambientes salinos (Mourey, 1997: 225-227). Se ha realizado una primera inmersión en una solución de resina acrílica –etilmetil metacrilato– (Paraloid B-72) al 5% p/v en mezcla de acetona/etanol (3:1) en bolsa estanca de bi-laminado alumino/polietileno termosellado con capacidad para 540 litros. Se ha terminado mediante aplicación con brocha de resina acrílica –etilmetil metacrilato– (Paraloid B-72) al 10% p/v en etanol. Una protección final (figura 7) con mezcla de ceras microcristalinas y polietilénicas (Reswax WH) diluida hasta consistencia cremosa en mezcla de hidrocarburos alifáticos desnaturalizados con dicloro-

propano (White spirit D40) se ha aplicado con brocha y pistola de calor para homogenizar espesor y matizar el brillo.

Análisis de cloruros

Las muestras para el estudio consistieron en la obtención de una serie de pequeños cores de la zona grafítica del cañón (fig. 8), que eran reservados en disolución de NaOH a baja temperatura hasta su análisis.

Estos cores, de entre 9-10 mm de espesor, se dividieron en muestras de 2 mm cada una, con el objetivo de observar posibles diferencias entre la zona grafítica expuesta al medio la que permanece en contacto con el metal remanente (fig. 9).

Las técnicas de análisis empleadas se basaron principalmente en la difracción de rayos X en un sistema D8 Advance, capaz de realizar una gran variedad de aplicaciones, desde la identificación de fase cualitativa y cuantitativa, en condiciones ambientales o especiales, hasta soluciones de estructura cristalina de muestras de polvo (empleadas en este estudio), la determinación del tamaño de cristalito y la orientación preferencial. Los datos de DRX fueron completados con el análisis de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF). La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) implica la medida de la intensidad de los rayos X emitidos desde una muestra como una función de la longitud de onda o de la energía. La energía y la longitud de onda son características de los átomos de la muestra. Estas intensidades de las líneas observadas para un átomo dado varían en función de la cantidad de átomos presentes en la muestra. El análisis cualitativo implica identificar los elementos presentes en la muestra, asociando las líneas características observadas con sus átomos. Por otro lado, el análisis cuantitativo implica determinar la cantidad de cada átomo presente en la muestra a partir de la intensidad medida de la línea de rayos X característica. El sistema empleado fue el S4 Pioneer, un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) con una excitación real de 4 kW que cumple con las demandas más exigentes de la industria y de la investigación. Su rango de estudio de elementos incluye desde el elemento Be hasta el U.

Los resultados obtenidos mediante estas técnicas no permitieron apreciar la existencia de cloruros en ninguna de las muestras examinadas. Con el fin de comprobar estos resultados, se realizó un estudio sistemático mediante microscopía electrónica de barrido junto con espectroscopia de rayos X (SEM/EDX). Para ello, se empleó un microscopio electrónico de barrido, Quanta 200, de filamento de emisión termoiónica y resolución 3,5 nm, acoplado a un sistema de microanálisis Phoenix EDS.

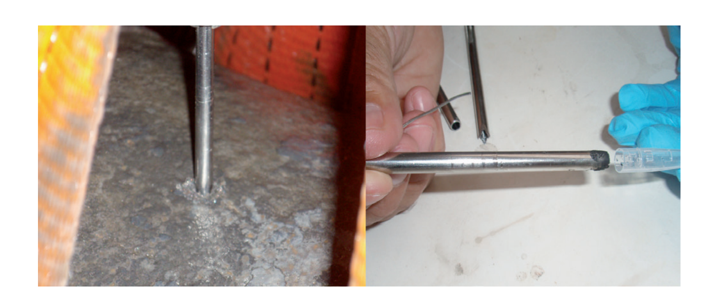


Figura 8. Obtención de las muestras para análisis; taladro de la zona grafitizada mediante core (1) y trasvase de los productos al portamuestras (2). Fotografía: Manuel Bethencourt y Luis C. Zambrano.

Medio exterior
Cañon 1 2 mm
Cañón 2 2 mm
Cañón 3 2 mm
Cañón 4 2 mm
Metal remanente

Cañón 0= Σ Cañón 1 a 4

Figura 9. Esquema de muestreo.

Resultados y discusión

Los métodos de DRX y FRX deberían permitir la determinación inequívoca de la akaganeita a través del estudio de la estructura cristalina y la composición química de este oxihidróxido de hierro no estequiométrico. Dicha identificación se podría haber corroborado mediante el uso de SEM y EDS. Después del tratamiento electrolítico la akaganeita no debería es-

tar presente en la muestra, tal y como se observó en tratamientos previos realizados con una bala de cañón (Bethencourt *et al.*, 2004: 420-425). Con el fin de preparar los patrones de análisis, se estableció una lista de los productos de corrosión más comunes en la corrosión del hierro en agua de mar tabla 1).

En las figuras 10, 11, 12 13 y 14, y en las tablas 2, 3, 4, 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos con ambas técnicas para la muestra 0 (muestra homogeneizada de todo el espesor de grafito), y muestra 1 (muestra de grafito de 2 mm de espesor en la zona en contacto con la disolución) a muestra 4 (muestra de grafito de 2 mm de espesor en la zona en contacto con el metal remanente).

La primera conclusión que se extrae de estas tablas es la ausencia total de cloruros. El hecho de que no aparezcan los cloruros esperados ha invalidado uno de los objetivos del proyecto, puesto que no ha permitido estimar la tasa de disminución porcentual de los mismos a medida que se desarrolla el proceso de electrólisis. El significado de este dato puede tener dos interpretaciones:

1. Las técnicas empleadas no son adecuadas para la detección de los mismos. Sin embargo, estas técnicas se han usado con éxito en otras ocasiones. Con el fin de confirmar estos datos, se empleó la espectroscopía de energía dispersiva que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos, obteniendose resultados similares a los obtenidos por DRX y FRX.

Tabla 1
Productos de corrosión del hierro en agua de mar

Fórmula	Nombre
$Fe(OH)_2$	hidróxido ferroso
$FeO(OH)$	Alfa-oxihidróxido de hierro o goetita
$Fe^{3+}O(OH)(Cl_x)$	oxihidróxido de hierro o akaganeita
$FeCl_2$	cloruro ferroso, anhidro
$FeCl_2 \cdot xH_2O$	cloruro ferroso, hidratado
FeS	sulfuro de hierro
Fe_3O_4 o $FeO \cdot Fe_2O_3$	magnetita
$Fe_3O_4 \cdot H_2O$	magnetita, hidratada
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	óxido férrico hidratado (herrumbre común)
Fe_2O_3	óxido férrico o hematita
$FeCl_3$	cloruro férrico, anhidro
$FeCl_3 \cdot xH_2O$	cloruro férrico, hidratado

2. El tratamiento electrolítico ha permitido la extracción global de los cloruros de la pieza de artillería. Esta hipótesis estaría en buen acuerdo con los datos observados del análisis de cloruros del baño en el que se ha procedido a estabilizar la muestra[4]. Además, la ausencia de cloruros en los espectros EDS indica muy probablemente la efectividad que ha tenido el tratamiento electrolítico realizado. No obstante, resulta cuando menos llamativo que no se aprecie cantidad alguna de cloruros en FRX.

Otro dato a tener en cuenta es la ausencia total de akaganeita con estequiometría Fe_3+O(OH)(Cl_x). La ausencia de este compuesto, que ocluye al cloruro en una estructura de tipo hollandita, vendría a justificar la ausencia de cloruros en cualquiera de los resultados obtenidos. No obstante, no se disponde de datos previos sobre el estado en el que se encontraba el cañón en el momento de su extracción, y no es posible afirmar que la akaganeita estubiese presente como un producto de corrosión.

Por otro lado, el análisis de Rietveld de los difractogramas permite discriminar la presencia de goetita, debido a que este mineral presenta reflexiones solapadas con el pico del cuarzo. Otro dato relevante es la presencia en todos los difractogramas de magnetita Fe_3O_4 o $FeO \bullet Fe_2O_3$ procedente de la transformación de la goetita. Como se ha comentado, los espectros EDX realizados muestran la ausencia de cloruros. Este hecho puede deducirse de la presencia de goetita y magnetita en las muestras analizadas por DRX. Por un lado y como se observa en la tabla I, la composición de la goetita se corresponde con la del mismo oxihidróxido de hierro que la akaganeita, pero sin cloruros en su estructura.

La hipótesis más probable es que, como resultado del tratamiento electrolítico realizado, se haya estimulado un cambio composicional y estructural del oxihidróxido, tal y como se describe en Weckler (1998: 531). Por otro lado, el incremento de magnetita puede deberse a la conversión de akaganeita de acuer-

[4] La concentración de cloruros (100 ppm) en el baño a la finalización del tratamiento tras constatarse la ausencia de akaganeita sugiere la existencia de algún foco residual que podría localizarse en el interior del ánima que permaneció ocluida por las concreciones durante la 1ª parte del tratamiento. Por la dificultad de acceso a la zona interior del ánima no se ha repetido el análisis a los productos de corrosión. Un tratamiento intensivo de recirculación en esta zona durante la última fase del proceso ha pretendido reactivar la difusión de cloruros.

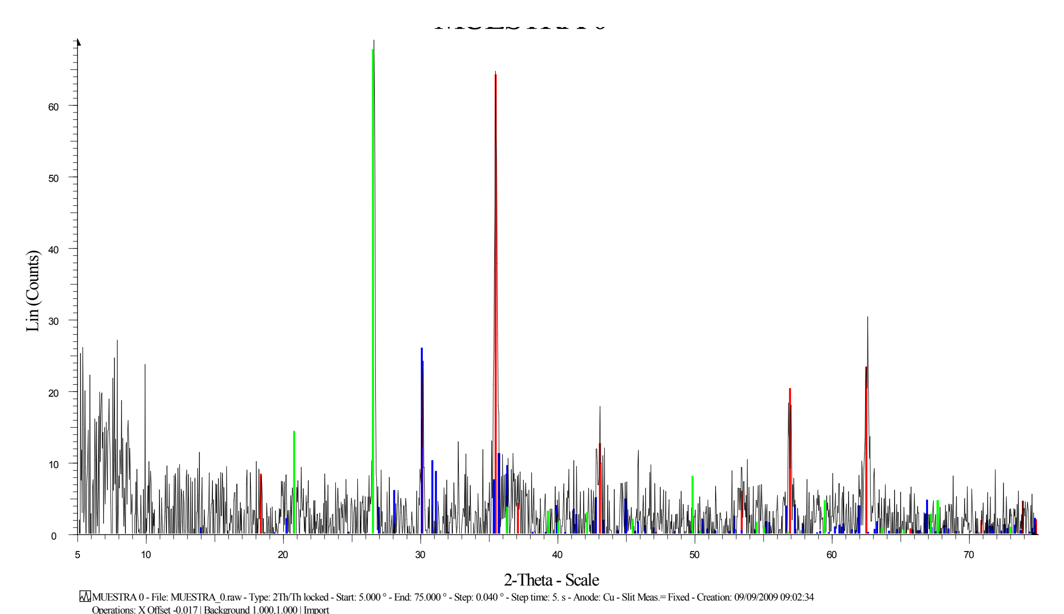


Figura 10. Difractograma muestra 0.

Tabla 2
Fluorometría R-X, muestra 0

Fecha 06/10/2009	**Muestra: Cañón_0**	**Gramos muestra: 0,1033**	**Gramos Elvacite**	**Total: 0,1033**	
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	77,41	Fe	26	54,14
SiO_2	14	7,82	O	8	28,35
Na_2O	11	1,10	Si	14	3,66
P_2O_5	15	0,26	Na	11	0,79
V_2O_5	23	0,24	Mn	25	0,17
SO_3	16	0,24	V	23	0,13
MnO	25	0,22	P	15	0,11
CuO	29	0,14	Cu	29	0,11
Cr_2O_3	24	0,14	S	16	0,095
Al_2O_3	13	0,12	Cr	24	0,094
CaO	20	0,10	Zn	30	0,077
ZnO	30	0,096	Ca	20	0,072
TiO_2	22	0,076	Al	13	0,061
		87,962	Ti	22	0,046
			Normalizadas 100%		87,905
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	87,61	Fe	26	61,28
SiO_2	14	9,36	O	8	32,36
Na_2O	11	1,2	Si	14	4,37
P_2O_5	15	0,31	Na	11	0,89
SO_3	16	0,27	Mn	25	0,19
V_2O_5	23	0,25	V	23	0,14
MnO	25	0,24	Cu	29	0,14
CuO	29	0,17	P	15	0,13
Cr_2O_3	24	0,14	S	16	0,11
Al_2O_3	13	0,14	Cr	24	0,098
ZnO	30	0,11	Zn	30	0,092
CaO	20	0,11	Ca	20	0,078
TiO_2	22	0,08	Al	13	0,075
		99,99	Ti	22	0,048
					100,1

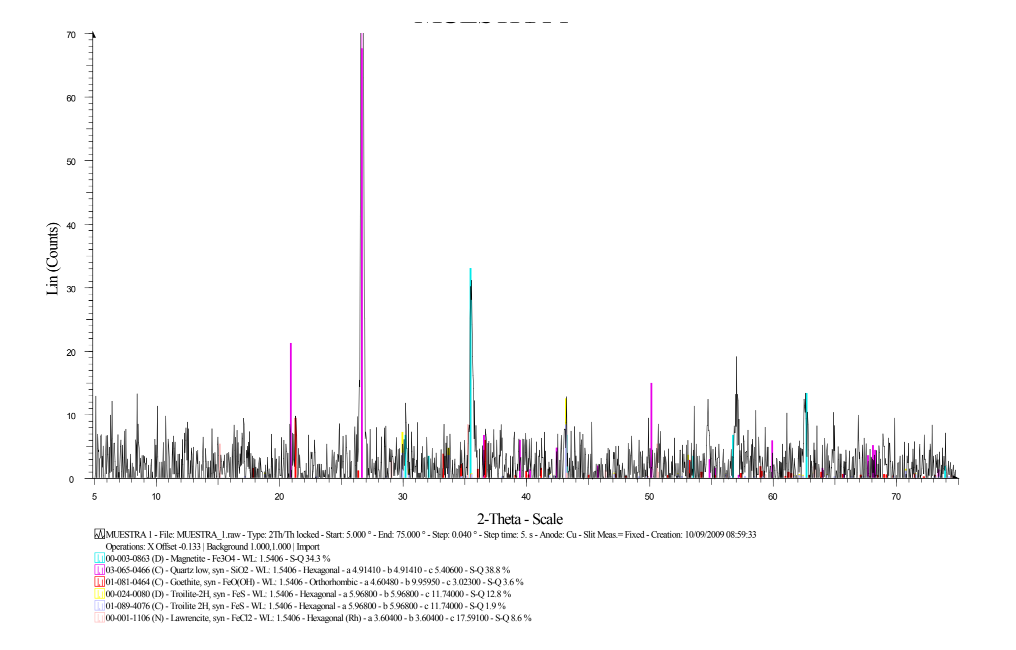


Figura 11. Difractograma muestra 1.

Tabla 3
Fluorometría R-X, muestra 1

Fecha 06/10/2009	**Muestra: Cañón_1**	**Gramos muestra: 0,0295**	**Gramos Elvacite**	**Total: 0,0295**	
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	67,16	Fe	26	46,97
SiO_2	14	8,25	O	8	25,92
Na_2O	11	1,20	Si	14	3,86
Al_2O_3	13	0,49	Na	11	0,9
CaO	20	0,47	Ca	20	0,33
V_2O_5	23	0,29	Al	13	0,26
SO_3	16	0,29	Mn	25	0,18
P_2O_5	15	0,29	V	23	0,16
MnO	25	0,23	P	15	0,13
Cr_2O_3	24	0,16	Cu	29	0,12
CuO	29	0,15	S	16	0,12
ZnO	30	0,12	Cr	24	0,11
NiO	28	0,081	Zn	30	0,094
TiO_2	22	0,068	Ni	28	0,064
		79,249	Ti	22	0,041
			Normalizadas 100		79,259
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	83,9	Fe	26	58,69
SiO_2	14	11,3	O	8	32,91
Na_2O	11	1,5	Si	14	5,27
Al_2O_3	13	0,71	Na	11	1,1
CaO	20	0,53	Ca	20	0,38
P_2O_5	15	0,38	Al	13	0,37
SO_3	16	0,36	Mn	25	0,22
V_2O_5	23	0,31	P	15	0,17
MnO	25	0,29	V	23	0,17
CuO	29	0,21	Cu	29	0,17
Cr_2O_3	24	0,18	S	16	0,15
ZnO	30	0,16	Zn	30	0,13
NiO	28	0,11	Cr	24	0,12
TiO_2	22	0,074	Ni	28	0,087
		100,014	Ti	22	0,044
					99,981

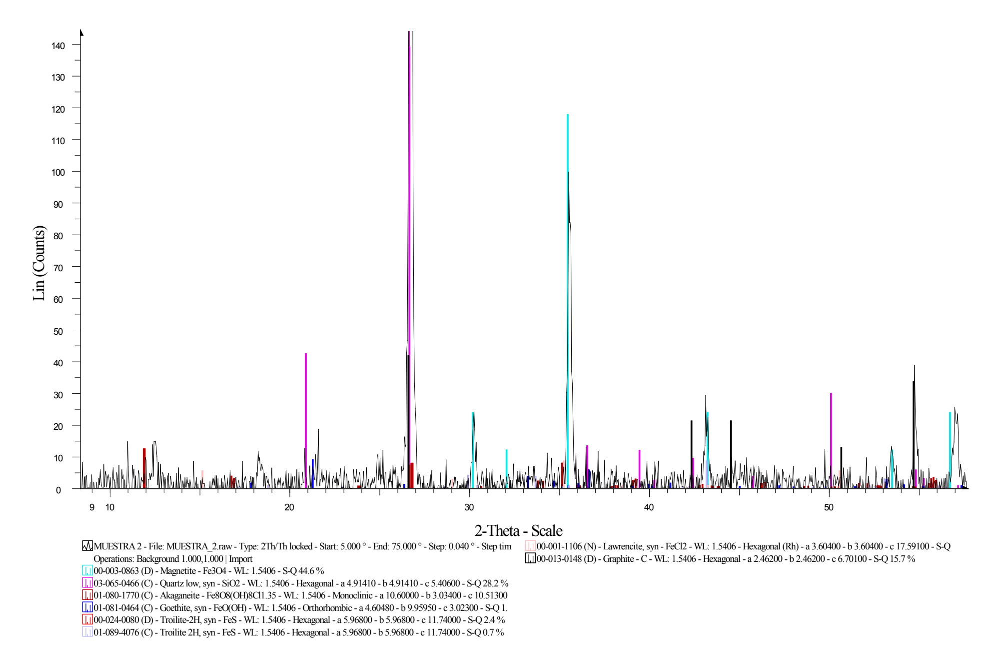


Figura 12. Difractograma muestra 2.

Tabla 4
Fluorometría R-X, muestra 2

Fecha 06/10/2009	**Muestra: Cañón_2**	**Gramos muestra: 0,0224**	**Gramos Elvacite**	**Total: 0,0224**	
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	61,63	Fe	26	43,1
SiO_2	14	7,09	O	8	23,36
Na_2O	11	1,10	Si	14	3,31
P_2O_5	15	0,29	Na	11	0,83
V_2O_5	23	0,27	V	23	0,15
SO_3	16	0,27	P	15	0,13
Al_2O_3	13	0,24	Mn	25	0,13
MnO	25	0,17	Al	13	0,13
CuO	29	0,14	Cu	29	0,11
CaO	20	0,13	S	16	0,11
Cr_2O_3	24	0,13	Cr	24	0,091
ZnO	30	0,09	Ca	20	0,09
NiO	28	0,081	Zn	30	0,072
TiO_2	22	0,079	Ni	28	0,063
		71,71	Ti	22	0,047
			Normalizadas 100%		71,723
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	84,94	Fe	26	59,41
SiO_2	14	11	O	8	32,81
Na_2O	11	1,5	Si	14	5,12
P_2O_5	15	0,44	Na	11	1,1
V_2O_5	13	0,39	Al	13	0,21
SO_3	16	0,37	P	15	0,19
Al_2O_3	23	0,3	Mn	25	0,18
MnO	25	0,24	V	23	0,17
CuO	29	0,21	Cu	29	0,17
CaO	24	0,16	S	16	0,15
Cr_2O_3	20	0,15	Ca	20	0,11
ZnO	30	0,14	Cr	24	0,11
NiO	28	0,13	Zn	30	0,11
TiO_2	22	0,088	Ni	28	0,099
		100,058	Ti	22	0,052
					99,991

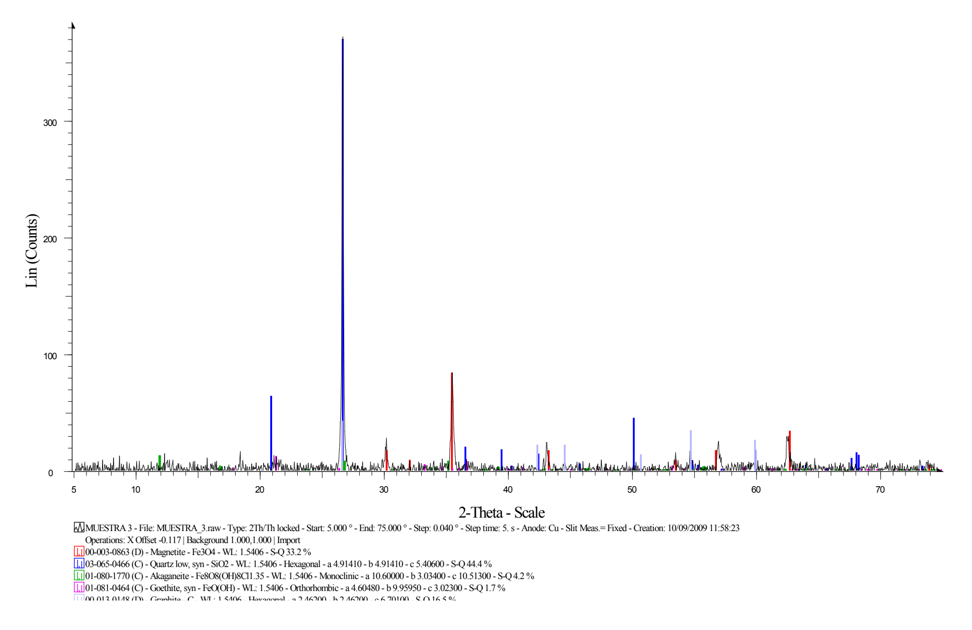


Figura 13. Difractograma muestra 3.

Tabla 5
Fluorometría R-X, muestra 3

Fecha 06/10/2009	**Muestra: Cañón_3**	**Gramos muestra: 0,0477**	**Gramos Elvacite**	**Total: 0,0477**	
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	75,89	Fe	26	53,08
SiO_2	14	8,18	O	8	28,05
Na_2O	11	1,00	Si	14	3,82
SO_3	16	0,25	Na	11	0,76
V_2O_5	23	0,24	Mn	25	0,16
MnO	25	0,21	V	23	0,14
P_2O_5	15	0,20	Cu	29	0,11
Cr_2O_3	24	0,13	S	16	0,099
CuO	29	0,13	Cr	24	0,089
Al_2O_3	13	0,12	P	15	0,089
ZnO	30	0,09	Zn	30	0,073
NiO	28	0,08	Ni	28	0,063
TiO_2	22	0,07	Al	13	0,061
CaO	20	0,054	Ti	22	0,042
		86,644	Ca	20	0,039
			Normalizadas 100%		86,675
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	87,04	Fe	26	60,88
SiO_2	14	9,97	O	8	32,48
Na_2O	11	1,20	Si	14	4,66
SO_3	16	0,28	Na	11	0,88
V_2O_5	15	0,25	Mn	25	0,18
MnO	23	0,25	V	23	0,14
P_2O_5	25	0,24	Cu	29	0,13
Cr_2O_3	29	0,16	P	15	0,11
CuO	13	0,15	S	16	0,11
Al_2O_3	24	0,14	Cr	24	0,094
ZnO	30	0,11	Zn	30	0,088
NiO	28	0,098	Al	13	0,077
TiO_2	22	0,073	Ni	28	0,077
CaO	20	0,06	Ti	22	0,044
		100,021	Ca	20	0,043
					99,993

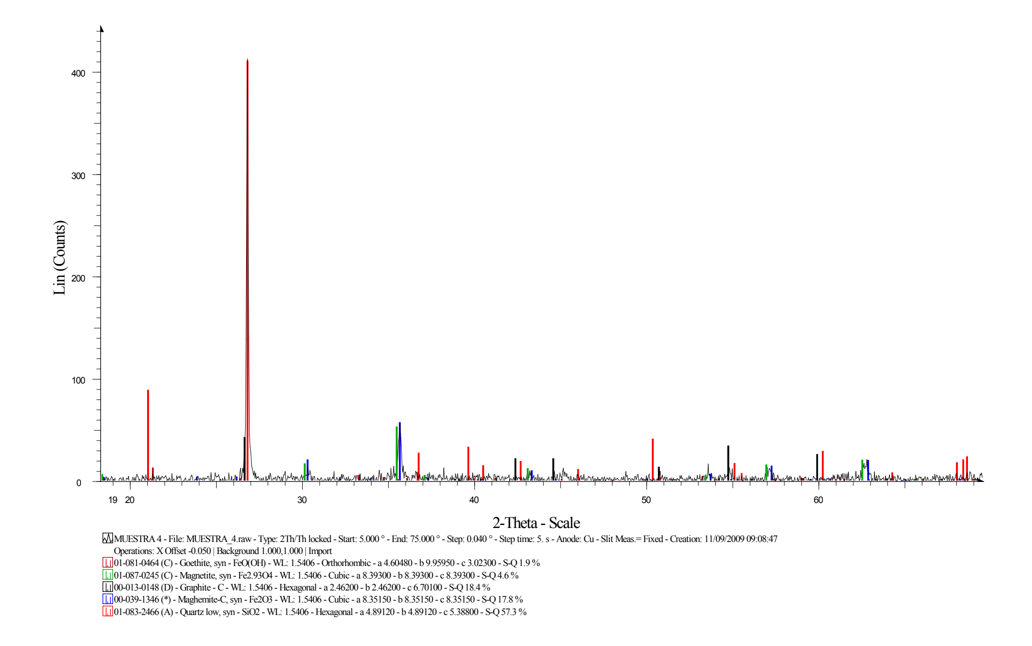


Figura 14 Difractograma muestra 4.

TablA 6
Fluorometría R-X, muestra 4

Fecha 06/10/2009	**Muestra: Cañón_4**	**Gramos muestra: 0,0702**	**Gramos Elvacite**	**Total: 0,0703**	
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	79,95	Fe	26	55,92
SiO_2	14	7,47	O	8	28,76
Na_2O	11	1,00	Si	14	3,49
V_2O_5	23	0,21	Na	11	0,78
P_2O_5	15	0,19	Mn	25	0,15
MnO	25	0,19	V	23	0,12
SO_3	16	0,18	Cu	29	0,12
CuO	29	0,15	P	15	0,084
ZnO	30	0,097	Zn	30	0,078
Cr_2O_3	24	0,091	S	16	0,073
NiO	28	0,076	Cr	24	0,063
TiO_2	22	0,055	Ni	28	0,06
CaO	20	0,027	Ti	22	0,033
Fe_2O_3	26	79,95	Ca	20	0,019
		89,686	Fe	26	55,92
			Normalizadas 100%		89,75
Fórmula Compuesto	nZ	Concentración	Fórmula Compuesto	nZ	Concentración
Fe_2O_3	26	88,72	Fe	26	62,06
SiO_2	14	8,70	O	8	32,13
Na_2O	11	1,20	Si	14	4,06
V_2O_5	15	0,22	Na	11	0,86
P_2O_5	23	0,22	Mn	25	0,17
MnO	25	0,21	Cu	29	0,14
SO_3	16	0,20	V	23	0,12
CuO	29	0,18	P	15	0,097
ZnO	30	0,11	Zn	30	0,09
Cr_2O_3	24	0,096	S	16	0,081
NiO	28	0,089	Ni	28	0,07
TiO_2	22	0,057	Cr	24	0,066
CaO	20	0,029	Ti	22	0,034
Fe_2O_3	26	88,72	Ca	20	0,02
		100,031	Fe	26	62,06
					99,998

do con la reacción de reducción $3FeO(OH)+H^{+}+e^{-} \rightarrow Fe_3O_4+2H_2O$. Según Pearson (1987; 145-147), esta reacción conduce a una disminución del volumen de aproximadamente 1,7 cm^3 por mol de akaganeita. Este incremento en la densidad habría facilitado la difusión de cloruros desde el objeto a la disolución durante el tratamiento electrolítico.

Una consecuencia colateral al incremento en la densidad de los productos de corrosión –magnetita– es el aumento de la consistencia en la zona grafitizada especialmente sensible a las alteraciones mecánicas por rayado, abrasión e impacto[5]. La eficacia del tratamiento de estabilización ha sido verificada mediante control periódico durante seis meses sin apreciarse alteraciones de visu atribuibles a la corrosión del hierro.

Conclusiones

El tratamiento prolongado de decloruración consistente en baños estáticos de NaOH 5M (2% p/v) en agua desmineralizada y la polarización catódica a baja intensidad de corriente (0,05 mA/cm^2) realizados sobre un cañón de hierro fundido de procedencia submarina ha logrado extraer los cloruros existentes por encima del rango de detección en las capas de corrosión externa –zona grafitizada–. La eficacia del tratamiento queda demostrada por los análisis realizados sobre esta zona con técnicas de difracción (DRX) y fluorescencia (FRX) de rayos X cuyos resultados muestran la ausencia de cloruros en la totalidad de las muestras analizadas.

El análisis de los cloruros residuales mediante DRX y FRX en las capas de corrosión ha demostrado ser una herramienta eficaz en el control de los tratamientos. Complementando los análisis directos mediante DRX y FRX, junto con las mediciones de cloruros en disolución puede lograrse una mayor eficiencia en los tratamientos de estabilización optimizando el tiempo invertido para obtener una completa decloruración.

La estabilización electrolítica como parte fundamental del tratamiento de conservación en el hierro marino ha mostrado su eficacia al no evidenciarse signos de corrosión durante los controles de conservación preventiva realizados sobre el cañón 12 largo del Bucentaure después de su intervención.

[5] Esta mejora en las condiciones físicas se ha complementado con el tratamiento de impregnación con resina acrílica –etilmetil metacrilato- (PARALOID B-72) al 5% p/v en mezcla de acetona/etanol (3:1).

Bibliografía

Bethencourt, M.; Gil, M. L. A.; Fernández-Lorenzo, C. , y Santos, A. (2004): «Aplicación de tratamiento electrolítico a baja intensidad de corriente para la extracción de cloruros en objetos arqueológicos de hierro de procedencia subacuática. Observación de la evolución de fases mineralógicas mediante XRD Rietveld». *Revista de Metalurgia*, vol. 40, pp. 420-425.

Carlin, W.; Keith, D., y Rodríguez, J. (2001): «Less is more: measure of chloride removal rate from wroght iron artifacts during electrolysis». *Studies in conservation*, vol. 46, pp. 68-76.

Cornell, R., y Giovanoli, R. (1989): «Transformation of akaganeite into goethite and hematite in alkaline media». *Clays and Clay Minerals*, vol. 38, n.º 5, pp. 469-475.

Fernández, Carmelo (2003): «La alteración del hierro por sales. Ayer y hoy. Problemas y soluciones». *Monte Buciero: La Conservación del Material Arqueológico Subacuático*, vol. 9, pp. 277-302.

Hamilton, Donny L. (1976): *Conservation of metal objects from underwater sites: a study in methods*. Austin: The Texas Memorial Museum & The Texas Antiquities Committee.

Martí, Josefa (2006): «Prospecciones y sondeos arqueológicos en el yacimiento subacuático de Bajos de Chapitel, Bahía de Cádiz». *Anuario arqueológico de Andalucía 2006*. Sevilla: Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, pp. 628-643.

Mourey, William (1997): «Synthèse des essais sur les revêtements de protection des métaux (1986-1995)». *Proceedings of the international conference on metals conservation, Metal 95,* (Semur en Auxois, France, 25-28 September 1995). Edición de William Mourey y Luc Robbiola. London: James &James, pp. 225-227.

North, Neil A. (1987): «Conservation of metals». *Conservation of marine archaeological objects*. Edición de Colin Pearson. London/Boston: Butterworths, pp. 207-252.

North, N. A., y Pearson, C. (1978): «Washing methods for chloride removal from marine artifacts». *Studies in Conservation*, vol. 23, pp. 174-186.

Pearson, Collin (ed.) (1987): *Conservation of marine archaeological objects*. London/Boston: Butterwoth &Co.

Rendón, J. L., y Valencia, A. (2003): «Kinetics of structural rust transformation in environments containing chloride and SO_2». *Revista de Metalurgia*, vol. 39, n.º extra 1, pp. 9-14.

UNESCO (2001): *Convención sobre la Protección del Patrimonio Cultural Subacuático 2001*(en línea). Disponible en <http://www.unesco.org/new/es/culture/themes/underwater-cultural-heritage/ the -2001-convention/official-text>. (Consulta: 22 de Julio de 2011).

Walker, Robert (1996): «Stabilization of marine iron artefacts», *British Corrosion Journal*, vol. 31, n.º1, pp. 69-71.

Weckler, B., y Lutz, H. D. (1998): «Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β),lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ)». *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, vol. 35, n.º 8-9, pp. 531-544.

Zambrano, L. C., y Bethencourt, M. (2001): «Conservación y registro arqueológico en el yacimiento submarino Bucentaure II de la Caleta, Cádiz». Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, n.º 36, pp. 83-90.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, en el proyecto «Arqueomotor», referencia CTM2010-16363. El proyecto «Caracterización de fases minerales en el tratamiento electrolítico de cañones de hierro», así como los tratamientos de conservación y restauración han sido financiados por el CAS-IAPH.

Técnicas de láser en la restauración de objetos de plomo y aleaciones blandas de procedencia arqueológica

Joaquín Barrio
Departamento. Prehistoria y Arqueología UAM
Director del SECYR (Servicio de Conservación, Restauración y Análisis científicos del Patrimonio Arqueológico), UAM
joaquin.barrio@uam.es

Ana Isabel Pardo
Departamento de Prehistoria y Arqueología UAM

Elena Catalán
SECYR (Servicio de Conservación, Restauración y Análisis científicos del Patrimonio Arqueológico), UAM

Patricia Carolina Gutiérrez
SECYR (Servicio de Conservación, Restauración y Análisis científicos del Patrimonio Arqueológico), UAM

M.ª Cruz Medina
SECYR (Servicio de Conservación, Restauración y Análisis científicos del Patrimonio Arqueológico), UAM

Resumen

Este trabajo quiere ofrecer las experiencias y resultados obtenidos en la investigación e intervención restauradora llevada a cabo en el SECYR (UAM), dentro del conjunto de actividades de un proyecto de i+D dedicado al estudio y aplicación de las tecnologías de restauración láser en objetos de patrimonio arqueológico. Se abordará la intervención de un pequeño lote de piezas arqueológicas manufacturadas en plomo y en aleaciones de base plomo. El láser utilizado para la intervención es un Nd:YAG (SFR) de 1064 nm.

Palabras clave

Láser de ablación, metales, plomo, restauración, arqueología.

Abstract

The purpose of this paper is presenting the experiences and results of the research and conservation work developed in the SECYR (Conservation, Restoration Services and Scientific Studies in Archaeological Heritage), as part of the activities of our R&D Project, about the study of laser technology and its application in the conservation of archaeological heritage. We will expound the intervention of a small lot of archaeological pieces of lead. The laser employed in our research is a Nd:YAG (SFR), 1064 nm.

Keywords

Laser ablation, metals, lead, archaeology, conservation.

Introducción: aspectos arqueológicos, tecnológicos y conservativos del plomo

El plomo tiene una gran singularidad en el contexto arqueológico, tanto por sus valores económicos y fabriles, como también por los conservativos.

Fue un metal abundante y de bajo precio desde época protohistórica, como se pone de manifiesto a lo largo de todo el Mediterráneo, y muy especialmente en la Península Ibérica.

El punto de fusión del Pb > 327º C, tiene una importancia muy destacable y de sumo interés, como veremos, para la experimentación con la técnica de restauración que presentamos en este trabajo. Es un metal blando, de fácil colada y trabajo mecánico.

El aspecto conservativo del plomo, esto es, su resistencia ante la corrosión y el desarrollo de productos de alteración, también presenta algunas singularidades frente a otros metales recuperados en contextos arqueológicos (Selwyn, 2004: 131-136).

En este sentido, las piezas que son manufacturadas en este metal, tienen comportamiento excelente en aire seco, pues el plomo sufre una oxidación formando una capa delgada, continua y protectora de óxido de plomo (PbO) que impide la difusión de oxígeno y por tanto protege la pieza de su avance. Pero así mismo, el plomo es un metal resistente al ataque ácido y a la corrosión salina, pudiendo llegar a formar en superficie una capa bastante dura e impermeable de sulfato de plomo ($PbSO_4$). En cambio, en ambiente húmedo desarrolla una corrosión activa y, en combinación con compuestos gaseosos oxigenados y especialmente el CO_2 existente en los estratos geológicos del suelo donde han estado enterradas las piezas arqueológicas, forma con rapidez carbonato básico de plomo, que con el tiempo se hace más espeso. Por tanto el deterioro es, en realidad, más un proceso de carbonatación que de oxidación.

$Pb^{2+} + {}^{2-}CO_3 \rightarrow PbCO_3$ Formación del carbonato de plomo.

Esta capa de carbonato es porosa, permitiendo la difusión de aniones a su través, que al llegar al núcleo de plomo de la pieza formarán otra nueva capa de carbonato, también porosa. Es esta la manera en que progresa el deterioro. Por desgracia las capas de carbonato rompen la capa protectora de óxido que no es capaz de sellar el núcleo metálico de plomo y detener la corrosión (Barrio *et al*., 2005). Las características físicas de este compuesto son una baja adherencia y devienen en una superficie deformante, agrietada, irregular, donde se pierden los detalles que tuviese en origen.

Esta película de corrosión superficial de carbonato básico de plomo puede mostrar una diferente homogeneidad y ser de de mayor o menor espesor en cada una de las piezas que aquí hemos intervenido, como detallaremos. Y a la postre ser la causa de muchos problemas en los plomos arqueológicos. Por tanto, un proceso de continua mineralización que puede llevar a la completa destrucción de los objetos afectados. Como se verá, esta gradación en la alteración es perfectamente cotejable en las piezas incluidas en este trabajo.

Todas estas condiciones y propiedades hicieron del plomo un metal con muchas posibilidades para fabricar instrumentos y objetos de lo más diverso. Podría decirse que es un metal clave en la antigüedad por su utilización en combinación solo o con el Cu: tuberías, estatuaria, anclas, cajas, sarcófagos, láminas para escritura,… En la producción de bronce, especialmente en Cartago y en Roma, puede suplir al estaño en muchas coladas, aminorando notablemente los costes.



Figura 1. Estado de conservación inicial de la copa/ frutero romano procedente de Trigueros (Valladolid).



Figura 2. Detalle de la grave corrosión superficial que afecta al fuste, con numerosas fisuras y desprendimientos de restos de carbonatos de plomo y tierras.



Figura 3. Aspectos de las ampollas y fisuras generadas por la corrosión en una fragmento del borde de la pieza.

Los objetos de plomo de la muestra y su estado de conservación

SECYR 302

Copa o frutero de plomo (fig. 1).

Procede de las excavaciones de los niveles romanos del yacimiento de Trigueros (Valladolid), datados en el siglo II d. C.

Las características formales de este objeto no se pueden definir con claridad, al presentarse incompleto y fragmentado. Los datos arqueológicos del registro lo califican como una copa con pie o un frutero, que muestra un fuste cilíndrico con un grueso gallón anular que se prolongaba en un pie abierto, del que desconocemos su forma completa. Sobre este fuste se dispone un contenedor de estructura cuenquiforme; tampoco nos ha llegado el borde, pero parece posible que fuese recto y no mucho más elevado que lo que nos ha llegado al laboratorio.

Su estado de conservación lo podemos englobar en el nivel III de los definidos en el protocolo del proyecto láser. La pieza está muy fragmentada en incompleta. El metal se encuentra en un proceso de mineralización muy avanzado. En detalle sobre el gallón del fuste se aprecia una superficie con numerosas microfisuras (fig. 2) fruto de las tensiones provocadas por el aumento de espesor causado por el desarrollo de la corrosión. Este aumento de espesor de la lámina de plomo no es homogéneo y regular, sino que se concentra en forma de verrugas o protuberancias, que han deformado irreversiblemente la uniformidad de la pieza (fig. 3). En superficie se observa una fuerte película de carbonatos básicos de plomo, y sobre ella una fina costra de tierras del contenedor geológico del yacimiento, con escasa adherencia.

SECYR 361

Fragmento grande de plomo sin forma determinada (fig. 4).

Procede de las investigaciones arqueológicas en el enclave de Carteia (San Roque, Cádiz) de unidades estratigráficas de época romana datables en el siglo I d. C.

El lote engloba un fragmento grande y dos pequeños, sin duda desprendidos durante el proceso de recuperación. Es una pieza informe, seguramente



Figura 4. Placa de refundición romana recuperada en Carteia (San Roque, Cádiz) en su estado antes de la restauración.



Figura 5. Vista de detalle de la película de carbonatos de plomo estratificados bajo las tierras superficiales.

los restos esparcidos durante el proceso de refundido de una colada de plomo, de espesor muy irregular, con áreas gruesas y en los extremos del goterón lógicamente más finas. No se trata pues de una lámina regular. El fin nos es desconocido, pero estas placas refundidas son habituales en esta época, no sólo como materia prima o residuo en producción de objetos (urnas, tuberías, pesas, …), sino en trabajos de construcción (sellado de juntas, fijación con grapas, inserción de pernos, ...) Todas estas tareas de uso y aprovechamiento del plomo, sin duda, se llevaron a cabo en una ciudad de la entidad de Carteia.

Su estado de conservación puede englobarse en el nivel II. Es una pieza con un buen núcleo metálico en las zonas de mayor espesor, pero que ha desarrollado una sólida capa de alteración superficial formada por carbonatos de plomo, con tierras amalgamadas en el estrato más externo. En algunos puntos de sellado por corrosión con otros objetos, (fig. 5) esta película no es homogénea ni regular, pues en muchos puntos aún se observa la fina película negra de óxidos de plomo. Su dureza es considerable. También pueden detectarse algunos focos de ampollamiento, así como fisuras y microfisuras. La mayor debilidad de esta placa de refundición se encuentra en los extremos del goterón, de donde se han desprendido algunos fragmentos.

SECYR 377

Ponderal romano (siglo I a. C.), procedente de Verdolay (Murcia) (fig. 6). Corresponde a fondos antiguos depositados en nuestro departamento, por lo que no podemos precisar mayores detalles arqueológicos, por lo demás, prescindibles en este trabajo.



Figura 6. Estado de conservación inicial del ponderal romano procedente de Verdolay (Murcia).

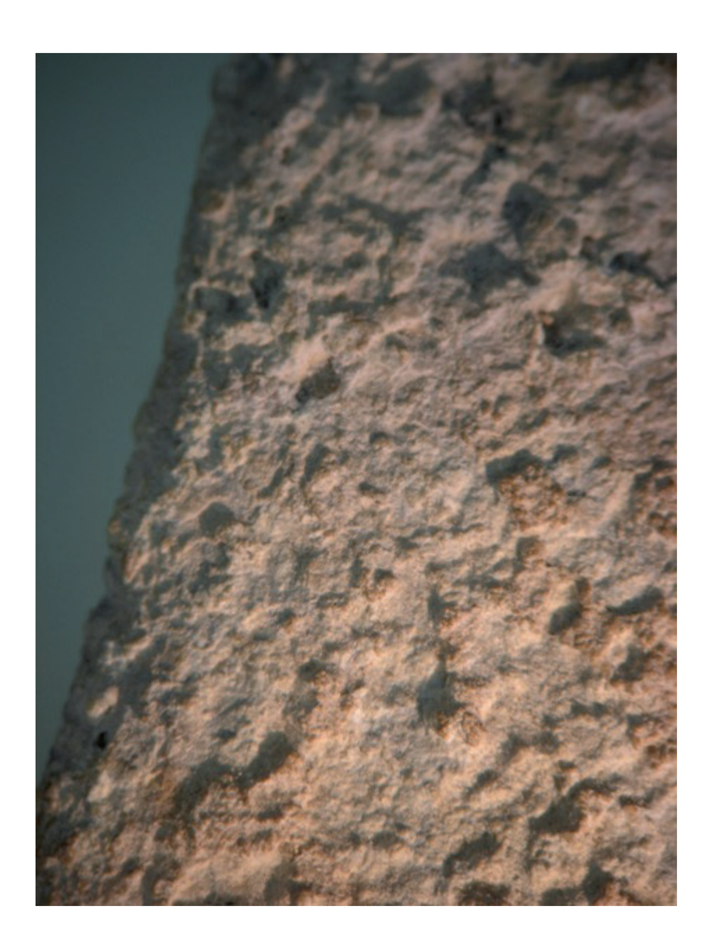


Figura 7. Imagen macro de las características del grave deterioro provocado por la corrosión en la superficie del ponderal.

La pieza es un ponderal completo de tipo troncopiramidal, con orificio circular para la suspensión. Presenta las rebabas típicas de la caja donde fue fundido, y en la parte inferior, gracias al proceso de restauración, se ha descubierto una pequeña marca grabada parecida a una «M».

Su estado de conservación se puede calificar en el Nivel II, con un excelente núcleo metálico, dado su gran espesor (+2,7 cm), pero afectado por una potente costra de alteración superficial, compuesta por carbonatos básicos de plomo. Esta capa no es regular, ni homogénea, y se ha desarrollado en bastante profundidad, lo que ha dado lugar a una superficie donde se observan numerosos cráteres y picaduras. En ellos, el impacto de la corrosión del plomo ha progresado con virulencia, de tal modo que la pieza muestra una superficie original muy alterada (fig. 7).

Para la caracterización básica de las piezas y conocer mejor las características y composición de los problemas de corrosión se han realizado algunos análisis arqueométricos aplicados a la conservación con DRX, SEM con EDAX y LIBS.

El criterio que se ha mantenido en esta investigación es de mínima invasividad, realizando análisis sin destruir las pequeñas muestras aportadas tanto en DRX como SEM. En cuanto al LIBS el impacto de algunas micras generado, imperceptible a simple vista, también puede dársele la misma consideración de «no destructivo».

Tabla 1
Caracterización por DRX de un fragmento de SECYR 302 antes de restaurar

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement (°2 th.)	ScaleFactor	Chemical Formula
*	00-047-1734	52	Cerussite, syn	0,000	0,617	$PbCO_3$
*	01-085-0796	40	Quartz, syn	0,000	0,577	SiO_2
*	01-073-9753	24	Calcium Aluminum silicon oxide	0,000	0,126	Ca 0.05 [(Al 0.1 Si 1.9) O_4]
*	01-074-7326	16	Gypsum	0,000	0,134	Ca (SO_4) $(H_2O)_2$

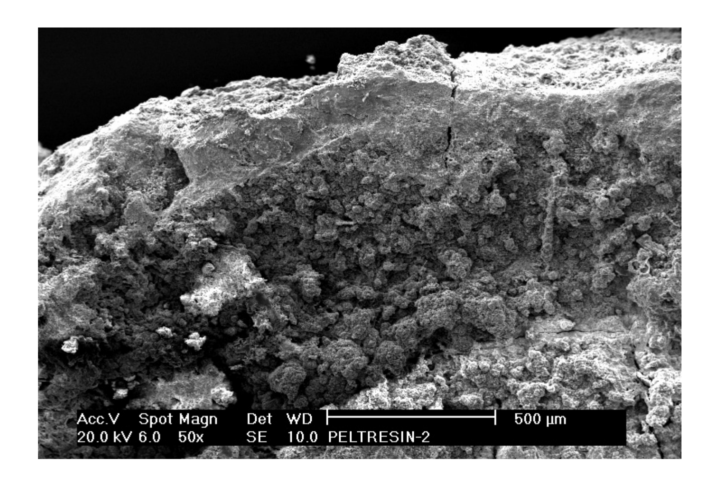
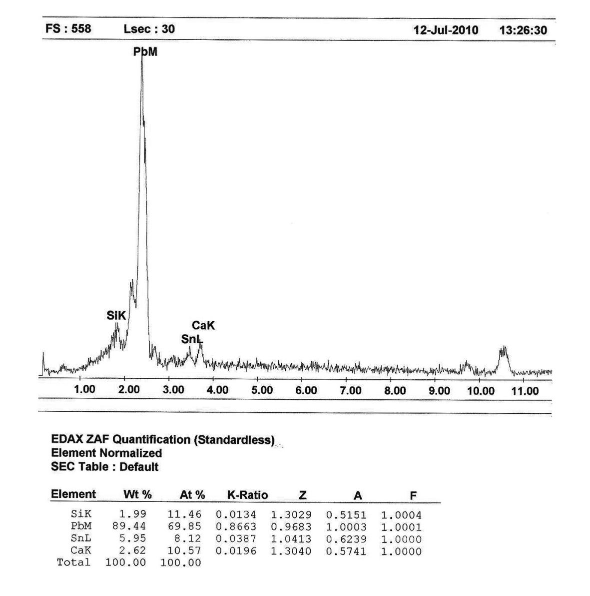


Figura 8. Imagen SEM de un fragmento de la copa/frutero donde se manifiesta la profunda mineralización del plomo.



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	1.99	11.46	0.0134	1.3029	0.5151	1.0004
PbM	89.44	69.85	0.8663	0.9683	1.0003	1.0001
SnL	5.95	8.12	0.0387	1.0413	0.6239	1.0000
CaK	2.62	10.57	0.0196	1.3040	0.5741	1.0000
Total	100.00	100.00				

Gráfica 1. Análisis SEM con EDAX de una muestra de plomo de la pieza SECYR 302.

Ha sido la pieza SECYR 302 la que ha concentrado el grueso de la investigación, al disponer en ella de pequeños fragmentos desprendidos. Los datos de DRX se han obtenido analizando la superficie, sin muestra molida, por lo que sin duda ofrecen una más baja fiabilidad, pero a expensas de mantener ese criterio de tanta importancia indicado. Se han recogido en la tabla1. Son los que caracterizan la propia composición (Pb) como la de los compuestos generados en la corrosión (carbonato de plomo, $PbCO_3$) y los adheridos en el contenedor geológico donde ha estado enterrada la pieza: cuarzo, yeso y un compuesto de óxido de aluminio, calcio y silicio. Son el exponente de esa mezcla formada en estas piezas enterradas, en un material muy mineralizado. Se puede comparar con la desaparición o pérdida de intensidad de algunos de estos picos cuando el análisis se realiza sobre una superficie ya intervenida con el láser (gráfica 2).

Mediante SEM con EDAX se ha podido no sólo apreciar la degradación estructural de este objeto de plomo fruto de esa profunda mineralización más patente en superficie (fig. 8), sino también determinar la composición más concreta de ésta. No cabía ninguna duda de que no se trataba de una pieza de peltre donde el Sn debería ser el mayoritario (+80%), como fue nuestra primera idea con la sola inspección visual, sino un objeto de plomo, con pequeños añadidos normales en su composición, que en este caso pueden ser de Sn, además de Ca propio de la alteración (gráfica 1).

Cuando el análisis se hace más puntal, en un campo más preciso, se detecta con mayor seguridad y mayoritariamente los elementos propios el carbonato de plomo existente en la superficie. En cambio si el análisis EDAX recoge una superficie más amplia es posible ver agrupados los numerosos elementos que ha recogido esta pieza, en gran parte propios del contenedor geológico del yacimiento: Al, P, Fe, Cl, Si,…

Mediante técnica LIBS pudo conocerse con una simple toma de un punto que en las tres piezas se trataba de plomo en una composición muy mayoritaria, casi como único componente, con la salvedad hecha del Sn en la pieza 302. Y, así mismo, se podía reconocer con los cambios en intensidad y anchura de picos la eliminación progresiva de los compuestos de la corrosión superficial (gráfica 3).

Los procedimientos habituales de conservación y restauración de plomos arqueológicos

Las limpiezas mecánicas de los plomos, salvo un simple cepillado, siempre han tenido inconvenientes muy serios a la hora de abordar la restauración, debido que la escasa dureza de este metal. Cuando se quieren retirar mediante instrumental mecánicos las costras de carbonatos, sulfatos o tierras amalgamadas con aquellos, resulta muy fácil rayar y alterar la superficie original con la más mínima presión. Y debe

ser descartada completamente esta técnica si la pieza lleva signos epigráficos o detalles que deben ser conservados sin la más mínima alteración. El contenido inmaterial (documental) del objeto prima por encima de todo.

Los métodos y tratamientos químicos de conservación/restauración para los plomos arqueológicos han tenido amplia tradición (Plenderleith, 1967: 296-303) se han centrado en limpiezas ácidas (nítrico o acético) con resultados inmediatos, pero que a medio y largo plazo se han demostrado problemáticos, al generarse de nuevo una corrosión bastante activa. Otros métodos como el denominado de Caley (ácido clorhídrico y acetato de amonio) o el de Organ (resinas cambiadoras de iones), también se han aplicado desde mediados del siglo xx a los objetos de plomos con fuerte presencia superficial de carbonato de plomo. Pero también, en este caso, puede estar comprometida la conservación de la pátina de uso del plomo y los detalles epigráficos o decorativos presentes en ella (Mourey, 1987: 106-197).

Un tercer grupo de técnicas tradicionales, calificables de muy agresivas, han sido las electroquímicas de reducción o las electrolíticas sin control, prodigadas en España desde los años setenta del siglo xx a partir de la obra de Plenderleith (1967), y cuyos daños irreparables son de todos bien conocidos, como hemos puesto de manifiesto en una reciente revisión histórica (Barrio, 2010). Sin embargo, se han abierto muy buenas perspectivas en momentos más recientes al poder realizar este tratamiento electrolítico mediante reducción potenciostática (Carradice y Campbell, 1994; Costa, 2002; Degrigny y Le Gall, 1999; Forrieres 2001; Barrio *et al.*, 2005).

Teniendo en cuenta el panorama descrito en estas líneas, nos planteamos investigar la aplicación de las técnicas láser, con la finalidad de poder obviar algunos de los inconvenientes tradicionales enumerados y evaluar las posibilidades de estas nuevas técnicas en la restauración de objetos manufacturados en metal y aleaciones blandos, caso del plomo.

La restauración con láser: condiciones y equipamiento

No está de más recordar qué características tiene la radiación (LASER: Acrónimo de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), para valorar sus posibilidades como alternativa y complemento a los métodos tradicionales, en el caso concreto de los plomos arqueológicos. Estos rasgos se encuentran en la propia descripción del acrónimo de su nombre.

– Monocromaticidad (una longitud de onda).
– Coherencia espacial.
– Emisión de alta potencia.
– Luz fácilmente focalizable.
– Capacidad de generar procesos de transformación.

En función de estas propiedades, pero especialmente aprovechando la última, deriva su utilidad en restauración de obras arqueológicas de metal. La ablación o fotoablación es el principal fenómeno por el cual limpia el láser. Por tanto, la materia de los productos de corrosión que se presentan sobre los plomos pueden llegar a ser eliminados de éstos mediante tres procesos diferentes:

– Vaporización rápida e ionización.
– *Spalliation*.
– Tensiones de dilatación y contracción, que pueden ser potenciadas por cavitación.

Estos fenómenos no se suelen dar de forma aislada, sino que en muchos casos se producen cooperativamente y no es raro que se produzcan varios de ellos simultáneamente, aunque la ablación no implica necesariamente que se den todos en conjunto. En definitiva, la aplicación de un haz láser genera un proceso fotomecánico o fototérmico que permite eliminar los estratos formados por productos deterioro en la superficie del plomo.

Con estas condiciones atribuidas al sistema, en el curso de estos últimos años la tecnología láser ha computado una rápida evolución desarrollando sistemas cada vez más perfeccionados y respetuosos con las obras de arte y de arqueología. En tal sentido, el láser representa una solución de vanguardia que tiene ventajas a considerar para el trabajo de restauración en los metales arqueológicos, caso que aquí nos ocupa. Sin embargo, aún se mantiene en una fase de experimentación más incipiente, sobre todo en metales blandos como el plomo. En este sentido debe de hablarse más de complementación que de suplantación de otros métodos mecánicos o químicos.

Ventajas e inconvenientes del láser en metales arqueológicos

Se pueden poner de manifiesto las siguientes ventajas:

1. Es una técnica de baja o mínima invasividad sobre las superficies en las que se trabaja. La aplicación del láser se caracteriza, sobre todo, por la ausencia de contacto físico con la superficie sobre la cual interviene, eliminando así las vibraciones y presiones físicas sobre el objeto que generan los procedimientos mecánicos o manuales. En el caso de los plomos es crucial esta ventaja ya que resulta muy fácil producir rayados irreversibles sobre la pieza. Esto permite trabajar con superficies extremadamente frágiles o muy alteradas, incluso antes de la consolidación. Tampoco requiere del uso de abrasivos o de sustancias químicas que resulten a la postre agresivas para la pieza. El único auxilio que normalmente precisa es un ligero velo de agua, pero sólo cuando lo permiten las condiciones del metal a restaurar.
2. Elevado grado de control pues la intervención se efectúa de modo muy progresivo (pocos micrones por impulso). Máximo control por el restaurador de cada punto donde actúa el haz del láser, que le permite seguir la microestratigrafía de las capas de alteración y parar la limpieza en el nivel deseado. Posibilita, pues, la eliminación de los estratos de degradación, quitando mínimos espesores (micras) cada vez que se realiza un disparo, permitiendo así definir con extrema precisión el nivel de limpieza que se quiere alcanzar. Este es un rasgo importante para mantener la integridad de las pátinas en los metales.
3. Progresividad en la restauración. La retirada de los productos de deterioro se realiza de manera lenta, gradual y progresiva, capa a capa, haciendo posible establecer sin problemas el límite de la intervención en una pieza. De este modo se llega ordenadamente a la superficie original sin peligro de destrucción de ésta.
4. Elevada precisión, pues las fibras ópticas usadas para trasmitir la luz láser permiten actuar objetos con superficies o áreas muy irregulares. El proceso de limpieza implica un área bien delimitada, aquella irradiada directamente por la luz láser, sin provocar ningún efecto sobre el área circundante. Por otro lado, los láser SFR con fibra óptica permiten tratar superficies extremadamente complejas gracias a la manejabilidad de la fibra óptica. El uso de equipos con manípulos de *spot* variable permiten trabajar con precisión tanto detalles muy pequeños, como superficies muy amplias. Además, al ser un haz de luz, el láser no encuentra impedimentos para poder llegar a los puntos o áreas complejas de una pieza, con topografías muy irregulares, habitual en los metales arqueológicos.
5. Selectividad, en la eliminación de productos de deterioro, determinada por la distinta absorción óptica en los diversos materiales y substratos. El láser aprovecha el principio físico de los diferentes coeficientes de absorción de la luz por parte de los diferentes materiales, en función de su color e intensidad. De hecho, los estratos que mejor se desprenden son generalmente de color muy oscuro, y por lo tanto absorben un elevado porcentaje de la luz láser, permitiendo la máxima eficiencia del fenómeno de fotoablación. Sin embargo, el sustrato a respetar es generalmente más claro. Pero esta selectividad también tiene que ver en cierta medida con la naturaleza del material, como sucede con la diferencia de espesor entre los estratos de corrosión formados por el carbonato de plomo y el metal o la pátina regular de éste. La selectividad permite la discriminación de las capas de alteración para ser retiradas con respecto a la superficie original, dependiendo de varios factores como la reflactancia de la superficie y la cohesión del material.
6. Sistema inocuo, si se establecen y respetan protocolos de empleo seguros para el objeto y para el restaurador.

Pero no hay que ser desconocedor de las desventajas que la utilización de esta nueva técnica puede llevar aparejadas. En brevedad serían éstas:

1. Sistema menos rápido que otros métodos de limpieza como los químicos, pero puede ser más ágil cuando los estratos son de gran dureza.
2. Requiere una excelente formación del restaurador en el manejo del equipo concreto que desee utilizar, puesto que ya contamos con una oferta de mercado diversa.

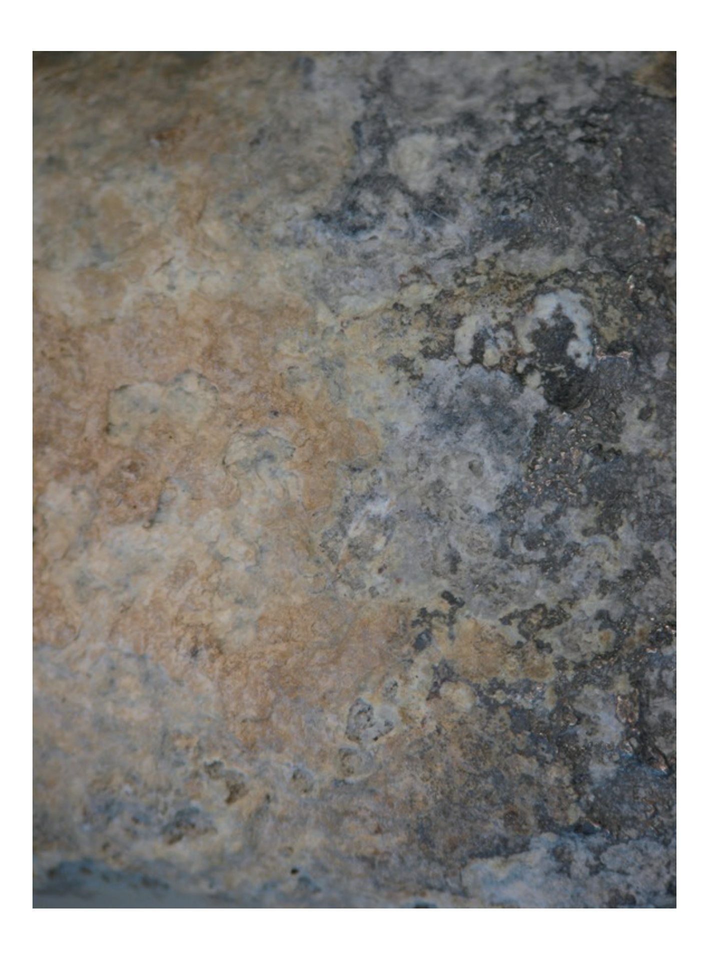


Figura 9. Diferencias entre la zona intacta (izquierda.) y la zona con aplicación del láser (derecha.), en el ponderal romano.

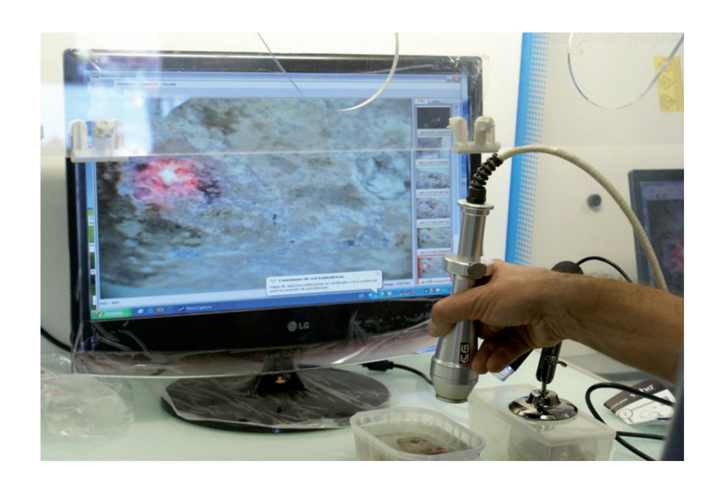


Figura 10. Dispositivo del circuito de microcámara para trabajo a 400X durante la restauración del ponderal romano.

3. Necesita protocolos de trabajo claros para su uso en cada uno de los tipos de metales y con cada una de las capas de alteración que puedan llevar esto. Aquí sólo la investigación y la experimentación pueden ser el camino adecuado.
4. Supone riesgos serios por uso inadecuado, especialmente en los metales como el plomo. Por ello, hay que redundar en el respeto preciso y al máximo de la integridad de la pieza.

El desarrollo de nuestro trabajo se llevado a cabo con el equipo láser del SECYR, que responde a esta configuración: láser de Nd:YAG SFR; λ: 1064 nm; duración del pulso: 60-120 ms; energía por pulso: 50-1000 mJ; frecuencia: 1-20 Hz; *spot*: 1,5-6 mm; y salida: fibra óptica (2).

Se ha desarrollado de acuerdo al protocolo de trabajo 520 certificado ISO9001 que describe el procedimiento básico de restauración de metales con láser de ablación.

Procedimientos, desarrollo y resultados de la restauración con láser

En todos los casos, el primer acercamiento a la intervención en estos plomos se ha realizado de forma mecánica, con instrumental muy suave, para retirar los restos de tierras ligeramente adheridos en la superficie, hasta dejar al descubierto las capas de productos de alteración del plomo formadas mayoritariamente por carbonatos de plomo. En algún caso nos hemos ayudado de un baño en agua desmineralizada acompañado de un cepillado suave. Así se evidencia con claridad la mezcla de productos de alteración asentados sobre la superficie de la pieza (óxidos, silicatos y carbonatos) y se comprueba su adherencia, resistencia y dureza.

En este sentido, posteriormente se han realizado pruebas de limpieza mecánica con bisturí bajo lupa que funcionaban parcialmente y de progresión muy lenta, con el inconveniente añadido de detectarse problemas de rayado en la superficie original.

La prueba inicial con láser ha funcionado muy bien, siendo rápida y efectiva, con una acción preferente fotomecánica. En estos primeros momentos se ha realizado un control óptico exhaustivo de cada pasada mediante microscopio estereoscópico hasta 40×

Tabla 2
Parámetros concretos aplicados con indicación de resultados en las piezas SECYR 302 y 361

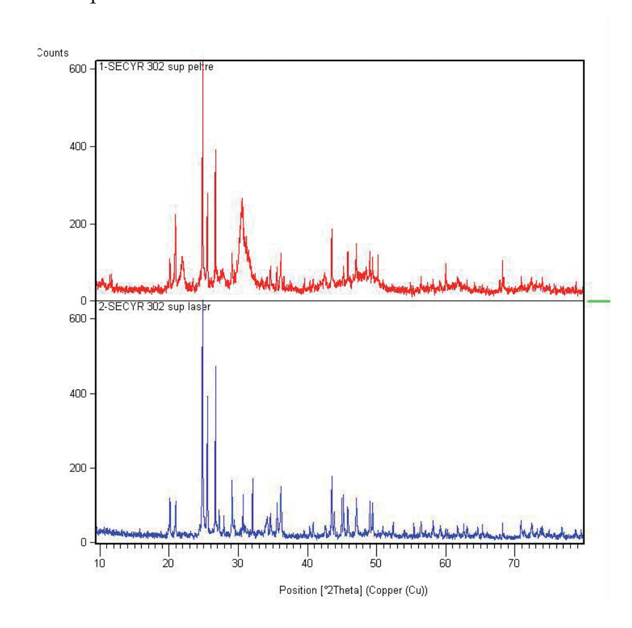
	Energías	Frecuencia	*Spot*	Fluencia	Resultado
SECYR 361 Ensayo Único	500	2,4 Hz	6,3mm	1,8 Jcm^2	Muy bueno
SECYR 302 Ensayo 1	600	4,6 Hz	6mm	2,1 Jcm^2	Ligera microfusión
SECYR 302 Ensayo 2	500	5 Hz	6mm	1,8 Jcm^2	Muy bueno
SECYR 302 Acabado final	400	4,2 Hz	6,8mm	1,4 Jcm^2	Excelente

(fig. 9). Conforme el protocolo previsto para metales de superficies blandas, se ha realizado con inmersión de la pieza en agua desmineralizada (SECYR 322) o en mezcla de agua-alcohol (SECYR 361 y 377). En función de las propiedades del plomo, rápidamente fusible, para comprobar la del láser, se han escogido parámetros similares a los que se utilizan para la limpieza de materiales orgánicos más sensibles como el hueso. Hemos debido extremar el cuidado en las piezas o en las zonas de éstas más frágiles, observando que el problema puede ser el impacto mecánico, ya que si hay grietas en la pieza ésta se puede romper. Esta situación pudimos detectarla en la copa/frutero romano de Trigueros por su profunda mineralización en muchas de sus partes y en aquellas zonas más delgadas de la placa de refundición de Carteia. Por lo cual se tomaron dos medidas: por una parte bajar la energía del láser, y por otra, durante el trabajo, alejar la pieza del recipiente de vidrio, de forma que haya más agua sobre la pieza, absorbiendo de esta manera mejor el impacto del haz y evitando los problemas de microfusión.

Las mayores dificultades de restauración se han tenido con el ponderal (SECYR 377), a causa del notable espesor e irregularidad de la película de carbonatos de plomo. La formación de verdaderos cráteres en el plomo ha obligado a extremar las precauciones de control en tiempo real. Para ello se ha diseñado un sistema de circuito mediante una microcámara de hasta 400X activada con un *software* desde un PC que envía la imagen macro a un monitor controlado en directo por el restaurador (fig. 10). De esta manera, puede valorarse el resultado en cada impacto o serie de impactos sin someter a la pieza a una desinmersión permanente para ser observada microscópicamente. Esta mejora en el procedimiento ha sido incorporada como una novedad en nuestro protocolo de trabajo del proyecto, y genera muchos beneficios en la inspección real durante la restauración con esta herramienta tecnológica.

Los parámetros concretos de trabajo del láser de las piezas 302 y 361 se hallan sintetizados en la tabla 2 y los de la 377 en la tabla 3.

En este interés por comprobar los efectos de esta técnica, en un claro ejercicio de control de calidad de la restauración, hemos sometido a un análisis de DRX en superficie a una muestra de la pieza 302 (gráfica 2) y a un análisis puntual mediante espectrometría LIBS a la pieza 377 (gráfica 3). Los resultados comparativos de los datos de estos análisis permiten valorar los resultados del trabajo de manera experimental, y no sólo ópticamente como es costumbre.



Gráfica 2. Espectros generales del análisis DRX en superficie de una muestra de la pieza SECYR 302 antes (sup. rojo) y después de aplicar láser (inf. azul).

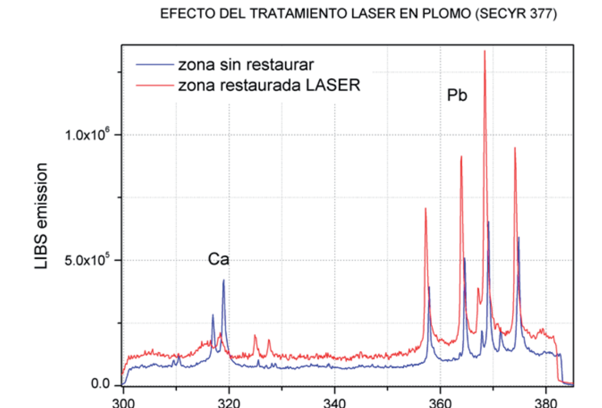
Finalmente, y sólo en el caso de la pieza 302, que presentaba en origen una elevada fragmentación, se ha procedido a la integración de los elementos desprendidos con una resina epoxídica de alta resistencia (Araldit standart®). La debilidad de las fracturas ha obligado a disponer láminas de velo de fibra de vidrio, adherido con Paralloid B72® disuelto en acetona-alcohol; de esta manera aportamos a la pieza solidez, resistencia a las fracturas y reversibilidad en caso necesario (fig. 11).

Conclusiones

Esta restauración con técnica láser en plomos arqueológicos, no es más que una experiencia inicial muy positiva en resultados que necesitamos consolidar y confirmar con mayor número de intervenciones en el futuro inmediato, pero que nos permiten apuntar a la validez de esta tecnología como una buena alternativa, a veces complementaria, a los métodos químicos o mecánicos tradicionales. Y especialmente valiosa cuando estas piezas se encuentran muy mineralizadas. Queremos destacar nuestra experiencia con láser sobre objetos de plomo arqueológicos como una primicia novedosa, que no tiene referencias relatadas en la literatura científica especializada en este campo de la restauración a nivel nacional e internacional.

De una manera sintética podemos extraer las siguientes conclusiones:

- El láser es una herramienta más al servicio de la restauración de metales blandos como el plomo, no sustituye a otras, sino que es complementaria a éstas.
- Puede ser usado para tratar objetos muy alterados y frágiles, ya que el láser no necesita presión mecánica externa, esto evita fragmentación, rayado y exfoliación de la superficie.
- El uso de fibras ópticas hace las aplicaciones del láser más cómoda/manual/móvil y particularmente interesante en los tratamientos en objetos con topografías complejas.



Gráfica 3. Espectros generales comparados de LIBS de la pieza SECYR 377 en una zona sin restaurar (azul) y una zona después de ser restaurada con láser (roja).

Tabla 3
Parámetros concretos aplicados con indicación de resultados en la pieza SECYR 377

SECYR 377	Energías	Frecuencia	Spot	Fluencia	Resultado
Ensayo 1 (superficie rugosa)	400	4 Hz	6mm	1,41 Jcm2	Medio
Ensayo 2 (superficie rugosa)	150	2 Hz	2mm	4,8 Jcm2	Bueno
Ensayo 3 (superficie lisa)	300	2 Hz	3mm	4,2 Jcm2	Muy bueno
Ensayo 4 (superficie lisa)	400	2 Hz	3mm	5,7 Jcm2	Muy bueno

El resultado y efectividad depende del espesor de la capa de carbonatos de plomo y de la regularidad de la superficie de la pieza de plomo



Figura 11. Estado final después de la restauración de la copa/frutero romano de Trigueros.

- El conocimiento de la composición de la pieza y del deterioro de la superficie del plomo es muy necesario para aplicar técnicas de limpieza con láser. Siempre se requieren pruebas iniciales, pues cada objeto ofrece su propia particularidad.
- Las técnicas láser requieren un factor tiempo variable, según el objeto, pudiendo ser más o menos lentas respecto a las mecánicas manuales o químicas.

También esta experiencia nos permite plantear objetivos futuros:

- Necesidad de la sistematización de un protocolo de utilización del láser para los distintos metales arqueológicos, con optimización de los parámetros del láser para la limpieza de metales con superficies blandas.
- Conocimiento de los umbrales de energía, sabiendo que el umbral inferior limita la efectividad, mientras el umbral superior delimita el daño que pueda sufrir la pieza.
- Comprensión en profundidad de la interacción láser-materia en función de la energía recibida.

Notas:

Este trabajo se ha desarrollado dentro de el proyecto «Láser: Aplicación de las tecnologías láser en la conservación y restauración de los metales arqueológicos». (HAR2008-05175/HIST. MºICINN). Agradecemos al doctor Jorge Chamón su aportación a los trabajos con láser en el laboratorio SECYR; así mismo, al doctor M. Retuerce y al equipo Carteia-UAM por poner a disposición de nuestro laboratorio las piezas de Trigueros y de Carteia.

(2) El láser EOS 1000 es producido por El.EN y comercializado por la empresa Laser Tech Ibérica S. L.

Bibliografía

Barrio, J.; Cano, E.; Arrroyo, M.; Pardo, A. I., y Chamón, J. (2005): «Investigación sobre el proceso de estabilización y limpieza por reducción potenciostática de un plomo epigráfico romano». *Actas del II Congreso Internacional Conservación e Investigación (Barcelona, 9 - 11 de noviembre de 2005)*. Madrid: GEIIC, pp. 133-140.

Carradice, I. A., y Campbell, S. A. (1994): «The conservation of lead comunion tokens by potentiostatic reduction». *Studies in Conservation*, vol. 39, pp. 100-105.

Costa, Virginia (2002): «Electrochemistry as a conservation tool: an overview». *Conservation Science. Papers from the conference (Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002)*. Edición de Joyce Townsend, Katherine Eremin y Annemie Adriaens. London: Archetype Publications, pp. 88-95.

Degrigny, C., y Le Gall, R. (1999): «Conservation of ancient lead artefacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation». *Studies in Conservation,* vol. 44, pp. 157-169.

Forrieres, Claude (2001): «La conservation des plombes anciens». *La conservation des métaux*. Edición de Claude Volfovsky. Paris: CNRS Editions, pp.147-151.

Mourey, William (1987): *La conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée*. Draguignan: LCRRA.

Plenderleith, Harold J. (1967): *La conservación de antigüedades y obras de arte*. Madrid : Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte (ICROA).

Selwyn, Lindsay (2004): *Métaux et conservation. Un manuel pour le professionel de la conservation*. Otawa: ICC.

Estudio preliminar de la efectividad de la pre-consolidación de hierro arqueológico para estabilizar los iones cloruro durante su almacenamiento

Francisco Rodríguez Calás
IRP. UPV. Valencia
franrodriguezcalas@gmail.com

Montserrat Lastras Pérez
Dpto. CRBC. UPV. Valencia

Resumen

Los procesos de alteración que un objeto de hierro arqueológico sufre tras su excavación se desencadenan, en la mayoría de las ocasiones, durante el período de almacenamiento; estos son causados principalmente por los iones cloruro. En la actualidad para prevenir estos daños se utilizan diversos métodos de estabilización, como el almacenamiento en atmósfera seca o libre de oxígeno o los baños a base de hidróxido de sodio.

En este artículo se expone el estudio realizado mediante la utilización de una pre-consolidación como un método alternativo, cómodo, rápido y más económico que los mencionados anteriormente. Con este tratamiento se consigue englobar los iones cloruro y evitar así su reactivación por la humedad, provocando una serie de alteraciones y tensiones mecánicas que llegan a destruir la integridad del objeto ante laespera de una futura intervención.

El estudio se ha llevado a cabo con diversos fragmentos de hierro arqueológico procedentes de medio terrestre y con alto contenido en cloruros. El material empleado ha sido un polímero acrílico, realizándose un estudio comparativo con varios disolventes a distintas proporciones para a continuación exponer los materiales a una atmósfera húmeda y establecer si alguno de ellos resulta el más adecuado a la hora de evitar la activación de los procesos de corrosión.

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del proyecto de investigación: «Estudio de los procesos de decloruración e identificación de los productos de corrosión en piezas metálicas arqueológicas (PAID-06-09-2870)». Universidad Politécnica de Valencia «Programas de Ayudas a Primeros Proyectos del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Desarrollo», financiado por el Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la UPV.

Palabras clave

Cloruros, pre-consolidación, hierro, estabilización, almacenamiento, arqueológico.

Abstract

The alteration processes damaging an iron archeological object after its excavation are in most cases triggered during the storage period and caused, mainly, by chloride ions. Nowadays, different stabilisation methods are used in order to prevent these damages, such as storage in dry or oxygen-free atmospheres, or sodium hydroxide baths.

This article presents a study in which a pre-consolidation is used as an alternative method, easier, faster and more economical than the aforementioned. This treatment manages to embrace chloride ions, thus avoiding their reactivation due to humidity–hich leads to a series of alterations and mechanical tensions that can destroy the object integrity while it awaits for a forthcoming intervention.

Different fragments of archaeological iron with high chloride content have been used in the study. The employed material is an acrylic polymer, carrying out a comparative study with diverse solvents at different proportions, after which materials are exposed to a humid atmosphere in order to determine which of them proves more effective in avoiding the activation of corrosion processes. Financial support is gratefully acknowledged from: The «Programas de Ayuda de Primeros Proyectos del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Desarrollo», (Initial Proyect Aid Programmes pertaining to the Scientific Research and Development Support Programme) Proyect PAID 20092870, supported by funds from the Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad Politécnica de Valencia (Vice-rectorate for Research, Development and Innovation at the Polytechnic University of Valencia.

Keywords

Chloride, Pre-consolidation, iron, stabilization, archaeological storage.

Introducción

Cuando se extraen objetos arqueológicos de hierro de un yacimiento, un gran porcentaje se almacena directamente en los almacenes de museos y talleres de restauración, ya sea para almacenarlos de forma indefinida o a la espera de tratamientos de conservación y restauración.

Los objetos arqueológicos de hierro que no son tratados tras su extracción pueden continuar corroyéndose, aun siendo almacenados en condiciones de humedad relativa (HR) baja. Prevenir futuros procesos de corrosión es complicado ya que los parámetros que interfieren en ello son muy variables, dependiendo de cada pieza y su estado de conservación. Pese a ello es necesario que mientras estén almacenados a la espera de tratamientos de conservación y restauración nunca se supere el 20% de HR (Turgoose, 1982: 97-101), aunque se ha demostrado que estos procesos de corrosión se pueden desarrollar en atmósferas con una humedad relativa inferior al 15% (Keene, 1994: 249-264).

Encontrar métodos y sistemas de conservación y restauración más sencillos de realizar, rápidos y económicos es uno de los objetivos fundamentales en la mayoría de talleres de conservación y restauración, ya que tanto el tiempo de trabajo, como los presupuestos siempre son limitados. Por esta razón hemos centrado nuestra investigación en la búsqueda de un sistema de estabilización de cloruros que reúna estos objetivos.

Según nuestro estudio, la estabilización a base de un consolidante apropiado para hierro, retrasa de forma temporal la reactivación de los iones cloruro durante el almacenamiento en atmósfera seca, mejorando las condiciones de almacenamiento en cámaras de atmósfera controlada. El consolidante también retrasa la aparición de las gotas de cloruro de hierro hidratado en superficie, cuya aparición significa la reactivación de estos aniones.

Los iones cloruro y su papel en los mecanismos de corrosión

Mientras el objeto permanece enterrado, los procesos de corrosión van disminuyendo en intensidad debido a la formación de los productos de corrosión que de forma progresiva van constituyendo una barrera de

aislamiento del metal. De esta forma, con el tiempo se establece un equilibrio entre el metal y su entorno. Este equilibrio se rompe al extraer el objeto en la excavación arqueológica ya que se cambian bruscamente las condiciones ambientales.

Cuando ocurre esto (ya sea en un ecosistema terrestre o marino) comienza una nueva etapa de cambios repentinos tanto físicos como químicos. Si los objetos presentan núcleo metálico contaminado de sales, como cloruro de hierro (II) ácido (pH 4), $FeCl_2$, se desencadenarán problemas de corrosión activa (Vega *et al.*, 2004).

En la superficie del metal sano (interfase metal/productos de corrosión) se disuelve y acumula el hierro (II), pudiendo inducir hidrólisis ($Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$), la cual provocaría una acidificación local. Para compensar esta carga de cationes Fe^{2+} y H^+ sobre el núcleo, los iones cloruro se concentran en la interfase al ser atraídos por la carga positiva de dichas especies y ayudados por su alta movilidad, su pequeño tamaño y por ser a menudo los iones predominantes en el medio ambiente (Selwyn, Sirois y Argyropoulos, 1999: 217-232; Selwyn y Argyropoulos, 2005: 81-100). Durante esta migración, desde el suelo hacia el interior de las capas de corrosión del objeto, los iones cloruro pueden quedar atrapados en grietas, huecos o poros de los productos de corrosión. El pH será el que determine el grado en el que los iones cloruro serán más o menos adsorbidos, siendo la máxima adsorción en condiciones ácidas (pH bajo) debido a la carga positiva neta producida en la superficie de los FeO(OH) por un exceso de iones H^+. Según este proceso y de acuerdo con Turgoose (1982) los poros y grietas de las capas de corrosión están rellenas con una solución de cloruro de hierro (II) ácido, con los iones cloruro concentrados en la superficie del núcleo metálico.

Neff *et al.* (2006) y después Réguer *et al.* (2007) confirmaron que la capa densa de productos de corrosión se constituye principalmente por goetita con jaspeados de magnetita y maghemita, y que en la interfase metal/productos de corrosión se halla principalmente Fe, O y Cl (confirmado por EDX) en forma de conchas esféricas con un alto contenido en Cl, demostrando así la presencia de iones Cl- disueltos en el agua de los poros y fisuras tal y como se describe en la bibliografía (Turgoose, 1982: 97-101; Selwyn, Sirois y Argyropoulos, 1999: 217-232; Neff, 2003: 360; Vega, 2004: 127; Neff *et al.*, 2005: 515-535; Vega *et al.*, 2005: 554-558; Selwyn y Argyropoulos, 2005: 81-100).

Evans (1960) comentó que cuando un objeto de hierro recién extraído se expone a la atmósfera (un ecosistema hostil y variable), experimenta una exposición a oxígeno muy superior a la que tenía cuando estaba enterrado y mientras que la humedad es más baja. A causa de esta baja humedad, el hierro se seca de forma rápida, de modo que la solución ácida de $FeCl_2$, ($Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2$) y otras sales cristalizan aumentando de tamaño, ejerciendo presiones internas y provocando grietas en las capas de corrosión, permitiendo de esta forma el paso libre de O_2 hacia el núcleo metálico. Por esto, la rápida degradación es irremediable, pues el aumento de volumen de las capas de corrosión, las roturas internas y las presiones sufridas en la interfase metal/productos de corrosión causan la separación entre la corrosión y el núcleo dejando éste al descubierto.

Por otra parte, Knight (1982) atribuye los efectos post-excavación a la cristalización de la akaganeita, β-FeO(OH). Afirma que la akaganeita se forma por oxidación de los iones ferrosos y cloruro, de tal forma que si aumenta el oxígeno se acelera el proceso de oxidación y cristaliza la akaganeita en forma de grandes cristales alargados que durante su crecimiento ejercen una presión que produce exfoliaciones. A partir de eso remarca la importancia de la velocidad del secado de objeto de hierro, y justifica los buenos resultados de conservación obtenidos al mantener el hierro en los porcentajes de HR de la excavación. Poco después y en el mismo año Turgoose (1982) coincidió con Knight, concretando el proceso de alteración y de formación del oxihidróxido según la reacción:

$$4\ Fe^{2+} + O_2 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ FeO(OH) + 8\ H^+$$

De esta forma justifica también que la reacción sea más rápida en el núcleo metálico, debido a la presencia mayor de iones ferrosos. También explica el pH ácido que se forma en las gotas (*weeping*) de cloruro de hierro que ayudarían en forma de ácido clorhídrico (HCl) a disolver más productos de corrosión y facilitar el agrietamiento del objeto.

Según North (1982) durante el período de entierro las especies iónicas, que son estables en ese ambiente, pasarían a ser inestables en contacto con la atmósfera, pudiendo oxidarse y formar nuevos productos de corrosión. Por ejemplo, cuando la solución ácida

de $FeCl_2$ se expone al O_2, se puede transformar en $FeCl_3$ porque el Fe^{2+} puede experimentar hidrólisis y oxidarse a Fe^{3+} pudiendo formarse nuevos compuestos.

Una evidencia empírica de que existe corrosión activa en un objeto de hierro extraído es la aparición en superficie de unas pequeñas gotas líquidas o esferas huecas si ya han secado, las cuales tienen un pH ácido alrededor de 4. Esta exudación está atribuida a la higroscopicidad natural de las sales de cloruro. El $FeCl_2$ y el $FeCl_3$ son compuestos higroscópicos y forman una serie de sales con diferentes grados de hidratación según el nivel de HR (Selwyn, 2004: 294-306). El $FeCl_2$, por ejemplo, aparece como cristales de color amarillento con humedad relativa por debajo del 20% y de un color verdoso con una humedad de entre 20 y 25% (Turgoose, 1982: 97-101). Cuando esta HR aumenta, estos cristales van absorbiendo el agua del ambiente, disolviéndose y formando gotitas líquidas de color naranja en superficie debido a la alta tensión superficial de los objetos. Mientras van secando, los FeO(OH) van precipitando alrededor de las gotas y van formando unas cáscaras esféricas huecas. Este fenómeno, como ya se ha comentado con anterioridad, se conoce como *weeping* o lagrimeo (North, 1982: 75-83; Turgoose, 1982: 97-101; Alonso, 1996: 19-22; Selwyn, Sirois y Argyropoulos, 1999: 217-232; Selwyn, 2004: 294-306; Selwyn y Argyropoulos, 2005: 81-100; Réguer, 2007: 2726-2744).

Almacenamiento de objetos arqueológicos de hierro

Como ya hemos visto anteriormente, los objetos arqueológicos de hierro pueden experimentar procesos de corrosión durante su almacenamiento, aún estando bajo condiciones de HR baja, pudiendo desencadenarse una serie de degradaciones que lleguen a destruir el objeto completamente (Turgoose, 1982).

En la actualidad existen numerosos sistemas de almacenamiento con mayor o menor grado de efectividad. La utilización de hidróxido de sodio mediante baños resulta un sistema muy efectivo, consiste en sumergir los objetos en contenedores individuales con NaOH de 0,1 a 0,5 M cerrados herméticamente para evitar evaporación y el consiguiente aumento de la concentración. Con este método la solución de baño alcanza unos niveles alcalinos de un pH alrededor de 13, lo que mantiene estable el objeto durante la inmersión impidiendo que se desarrollen procesos de corrosión y se formen precipitados dentro de los poros y grietas que puedan obstruir la salida de los iones cloruro del interior de las capas de corrosión. Durante este período se consiguen frenar los procesos de corrosión debido a la pasivación producida y extraer la cantidad de iones cloruros que permita el volumen del baño en el que ha sido introducido el objeto (Selwyn y Argyropoulos, 2005: 81-100). Hay estudios que recomiendan el uso de NaOH (0,1M a 0,5M, pH 13-14) para tratar hierro arqueológico por ser relativamente barato, de fácil obtención y por tener un alto pH (Mathias, 1994: 14-23; North y Pearson, 1978: 174-186; North, 1987: 207-251, Al-Zahrani, 1999; González *et al.*, 2003; Selwyn y Argyropoulos, 2005: 81-100; Kergourlay *et al.*, 2011). Pese a la efectividad de este sistema, uno de los inconveniente es la falta de espacio para almacenar los contenedores y, sobre todo, el seguimiento periódico de cada uno de los objetos y las soluciones con el fin de comprobar que no están sufriendo posibles daños, como podrían ser roturas, desprendimientos de escamas e incluso la desintegración total si el objeto está muy mineralizado y débil.

Posiblemente, el método de almacenamiento más empleado es la disposición de los objetos en campanas de desecación con gel de sílice controladas con un higrómetro, en las cuales se regulan los niveles de humedad hasta situarlos lo mínimamente posible (siempre por debajo del 20%), pero aunque es un sistema bastante efectivo de forma general, como ya se ha mencionado se ha observado el desarrollo de corrosiones por debajo del 15% de HR. En estas cámaras, la eliminación del oxígeno mediante desplazamiento por un gas noble (por ejemplo, Argón o Nitrógeno) aumenta la eficacia al no permitir que se desarrollen procesos de oxidación por la ausencia de O2. Aunque este sistema parece ser muy efectivo, resulta caro y tedioso de aplicar (Knight, 1997: 36-42).

Objetivos de la investigación

Teniendo en cuenta que el almacenamiento de objetos en cámaras de desecación controlada es uno de los más utilizados y que la adquisición de este tipo de cámaras es relativamente económica, se ha optado por la optimización de este sistema, es decir, la aplicación de algún factor adicional que mejore sus propiedades. La necesidad de optimizar este sistema

se debe a que, según la experiencia, y confirmando la de Keene (1994), durante el almacenamiento de objetos de hierro en este tipo de cámaras con una humedad inferior al 20%, se han desarrollado los procesos de corrosión anteriormente mencionados, apareciendo en la superficie de algunos objetos (que deberían haber permanecido estables según sus condiciones ambientales) el típico *weeping* característico de la corrosión activa por cloruros y la presencia de akaganeita.

El principal objetivo del presente estudio es la estabilización temporal de objetos arqueológicos de hierro durante su período de almacenamiento dentro de cámaras controladas en museos y/o talleres de restauración, mediante una pre-consolidación del objeto que mantenga los iones cloruro en un ambiente «englobado» dentro de la misma resina. De este modo, los cloruros permanecerán relativamente inactivos, impidiendo que se forme cloruro de hierro, el cual al ser delicuescente tendría que comenzar a absorber humedad en una atmósfera con valores de alrededor de 55% a 25º C (Richardson y Malthus, 1955: 557–567; Turgoose, 1982), pero que en nuestro caso se ha formado a una HR mucho menor, apareciendo en su forma hidratada como $FeCl_2 \bullet 4H_2O$.

Este método de estabilización de objetos arqueológicos de hierro por consolidación no se propone como un método alternativo a los sistemas de decloruración, sino como una opción de estabilización provisional hasta que se acometan las labores de restauración, dentro de las cuales se mantiene como necesaria la extracción máxima de cloruros de las piezas.

Metodología experimental

Elección de las piezas para estudiar: 12 objetos arqueológicos de hierro del siglo XIX del mismo yacimiento correspondientes a objetos utilitarios sin identificar y de características similares, es decir, peso aproximado, forma y grado de corrosión.

La elección del consolidante fue la resina acrílica a base de metil-metacrilato Paraloid B-44®, por ser uno de los productos más empleados para la consolidación de hierro arqueológico de forma general por dar buenos resultados, y por ser el utilizado en el taller de conservación y restauración de material arqueológico del Instituto de Restauración del Patrimonio. Como disolvente de la resina se escoge acetona y xileno (por separado), por la misma razón y para comprobar si se observan diferencias entre ambos en los resultados.

Tabla 1
Relación de piezas y su porcentaje de consolidante correspondiente

Objeto	Paraloid B-44®		Sin tratar
	Acetona	Xileno	
Fpa-02	2%		
Fpa-04	4%		
Ppa-06	6%		
Fpa-08	8%		
Fpa-10	10%		
Fpa-12	12%		
Fpx-02		2%	
Fpx-04		4%	
Fpx-06		6%	
F01			X
F02			X

La consolidación de las piezas se realizó a distintos porcentajes por inmersión durante siete días para asegurar la máxima penetrabilidad del consolidante en las capas de productos de corrosión.

Las piezas F01 y F02 se dejaron sin consolidar como objetos de referencia (tabla 1).

Tras finalizar el período establecido para la consolidación se extrajeron los objetos del baño y se dispusieron en estufa de aire caliente, marca J. P. Selecta®, s. a. FUSE (A): 10, A: 8,6, W: 2000, V: 230, Hz: 50/60, para secarlos a 22º C durante 48h.

Una vez terminado el proceso de secado de los objetos se comenzó a realizar el proceso de reactivación de iones cloruro sometiendo los objetos a distintas humedades. Esto se realiza para poder determinar a qué porcentajes de consolidante y HR se reactivan los iones cloruro. Este procedimiento se dividió en tres partes:

1. Los objetos se dejaron a temperatura ambiental (55-60% HR) y 24º C aprox. durante 14 días.
2. Los objetos se introdujeron en una cámara de humedad y temperatura controladas donde se realizaron tres ciclos continuados de siete días cada uno a 65%, 70% y 80% de HR y 24º C.

Tabla 2
Día de aparición de gotas de cloruro de hierro en la superficie de los objetos mediante observación cualitativa

			Temperatura ambiente	Cámara de HR y t. controladas			Cámara de HR saturada
			de 1 a 14 días	de 15 a 21 días	de 22 a 28 días	de 29 a 35 días	de 36 a 42 días
Disolvente	Porcentaje de consolidante	OBJETOS	55–60% HR y 24ºC aprox.	65% HR y 24º C	70% HR y 24º C	80% HR y 24º C	HR saturada y 24º C aprox.
	2%	Fpa-02			23		
	4%	Fpa-04			27		
	6%	Ppa-06					36
Acetona	8%	Fpa-08					38
	10%	Fpa-10					38
	12%	Fpa-12					38
	14%	Fpa-14					38
	2%	Fpx-02			25		
Xileno	4%	Fpx-04				30	
	6%	Fpx-06					36
Sin tratar	---	F01	9				
	---	F02	9				

3. Los objetos se introdujeron en una cámara de humedad saturada a temperatura ambiente (24º C aprox.) durante siete días para finalizar el procedimiento.

Resultados y discusión

Como se aprecia en la tabla 2, durante los 42 días de exposición a las que se sometieron las muestras con HR variables, las muestras de referencia sin tratar (F01 y F02) no mostraron signos de activación de la corrosión hasta día 9, en una exposición ambiental del 55 al 60% y temperatura ambiente (24º C). En cuanto a las piezas tratadas y en HR controlada se observa que con una aplicación del 2% de resina, independientemente del disolvente empleado, las gotas de cloruro de hierro (*weeping*) (figs. 1 y 2) hacen su aparición en superficie entre los días 23 y 25, y la pieza con protección al 4% en acetona a partir del día 27, todas ellas en una HR del 70%. Durante el ciclo del 80% de HR tan solo la muestra con protección de resina al 4% en xileno (Fpx-04) evidencia cloruros de hierro a partir del día 30. Por último en el resto de muestras con protecciones entre el 6 y el 14% no se observa aparición de cloruro de hierro sino es en HR saturada.

Conclusiones

Tras los resultados obtenidos concluimos que:

– El sistema de optimización experimentado ha ofrecido buenos resultados para el almacenamiento de hierro arqueológico sin declorurar hasta un 70% de HR, tomando como referencia la aparición de cloruro de hierro en las piezas sin tratar a una HR del 55-60%.
– Si el sistema empleado se acompaña de un almacenamiento en campana de desecación controlada con gel de sílice podemos considerar que la pre-consolidación, incluso a bajos porcentajes, puede evitar el desarrollo de procesos de corrosión causados por iones cloruro durante el almacenamiento de este tipo de piezas.
– Se trata de un tratamiento de conservación de fácil aplicación para el restaurador, sin la necesidad de tratamientos complejos y tediosos.
– La pre-consolidación evita la introducción en un medio acuoso (hidróxido de sodio, sulfito alcalino, etc.) que puede conllevar problemas en el estado físico de las piezas.
– El disolvente empleado en la disolución de la resina no interfiere en los resultados, ya sea acetona o xileno en nuestro estudio.

– La resina empleada es de uso común en los talleres de restauración y presenta una reversibilidad alta.
– Los costes económicos derivados del tratamiento pueden ser considerados como bajos.

Por último queremos dejar constancia de que los estudios presentados son los resultados preliminares de una investigación en vías de desarrollo y perfeccionamiento, en la cual se están empleando otros tipos de productos y técnicas que mejoren los resultados expuestos hasta el momento, así como el estudio del envejecimiento de estos productos para establecer el tiempo que pueden estar almacenadas las piezas con este sistema.



Figura 1. Imagen de una gota de cloruro de hierro tras su deshidratación obtenida mediante microscopía óptica con 8 aumentos. Fotografía: Francisco Rodríguez.

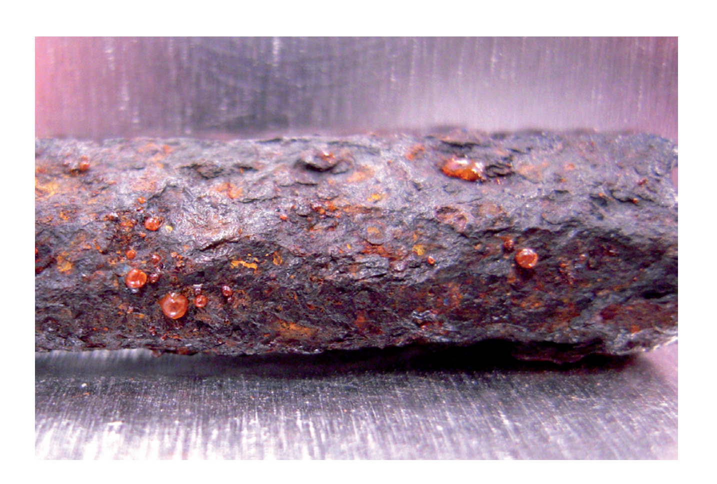


Figura 2. Aspecto de la superficie de la pieza Fpa-04 tras 27 días de exposición a distintos ciclos de HR. Fotografía: Francisco Rodríguez.

Agradecimientos

Los autores desean dejar constancia de su agradecimiento a la ayuda concedida por la Universidad Politécnica de Valencia «Programas de Ayudas de Primeros Proyectos del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Desarrollo». Proyecto PAID 20092870 financiado por el Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la UPV.

Bibliografía

Alonso, José María (1996): «Tratamientos in situ de hierro arqueológico de procedencia terrestre». *2ª reunión Nacional de Restauradores de BB.CC. Arqueológicos*. Albacete, pp. 19-22.

Al-Zahrani, Abdulnaser A. (1999): *Chloride removal from archaeological iron and β-FEOOH*. Tesis doctoral. Cardiff: University of Wales.

Evans, Ulick R. (1960): *The corrosion and oxidation of metals*. London: E. Arnold.

González, N. G.; De Viviés, P.; Drews, M. J., y Mardikian, P. (2003): «Characterizing the chloride in the wrought iron rivets from the Hunley». Proceedings NACE, Northern Area Eastern conference (Ottawa, Canada, september 15-17, 2003).

Keene, Susan (1994): «Real-time survival rates for treatments of archaeological iron». Proceedings of *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research*_Symposium . Edición de David A. Scott, Jerry Podany y Brian B. Considine. Santa Mónica: Getty Trust Publications, pp. 249-264

Kergourlay, F.; Remazeilles, C.; Neff, D.; Foy, D.; Conforto, E.; Guilminot, E.; Reguer, S.; Dillmann, P.; Nicot, F.; Mielcarek, F.; Rebière, J., y Refait, P. (2011): «Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater», *Corrosion Science*, vol. 53, n.º 8, pp. 2474-2483 . (Doi: 10.1016/j.corsci.2011.04.003).

Knight, Barry (1982): «Why do some iron objects breaks up in store?». *Conservation of Iron* Sympo-

sium. National maritime Museum, Greenwich, 1982. Edición de R. W. Clarke y S. M. Blackshaw. London, pp. 50-51.
— (1997): «The stabilisation of archaeological iron: past present and future». *Metal 95, Proceedings of Metals in Conservation Conference*, Draguinan, France, 25-28 September 1995. Edición de Ian D. MacLeod, Stéphane L. Pennec y Luc Robbiola. London: James and James, pp. 36-42.

Mathias, Cathy (1994): «A conservation strategy for a seventeenth century archaeological site at Ferryland, Newfoundlan». *Journal of the International Institute for Conservation* 19. Canadian Conservation Institute, pp. 14-23.

Neff, Delphine (2003): «Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non allies dans les sols». *Sciences Mécaniques pour l'ingénieur*. Compiègne: Université de Technologie, p. 360.

Neff, D.; Dillmann, P.; Bellot-Gurletd, L., y Beranger, G. (2005): «Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterization of the corrosion system». *Corrosion Science,* vol. 47, pp. 515-535.

North, Neil A. (1982): «Corrosion products on marine iron». *Studies in Conservation*, vol. 27, pp. 75-83.
— (1987): «Conservation of metals». *Conservation of marine archaeological objects*. Edición de Collin Pearson. London: Butterworth-Heinemann, pp. 207-251.

North N. A., y Pearson C. (1978): «Washing methods for chloride removal from marine iron artifacts». S*tudies in Conservation,* vol. 23, pp. 174-186.

Réguer, S.; Dillmann, P., y Miranbet, F. (2007): «Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases». *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 2726-2744.

Richardson, G. M., y Malthus, R. S. (1955): «Salts for static control of humidity at relatively low levels». J*ournal of Applied Chemistry,* vol. 5, pp. 557-567.

Selwyn, Lindsay (2004): «Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge». *Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 2004 (Canberra, 4-8 october 2004)*. National Museum of Australia ACT, pp. 294-306.

Selwyn, L. S., y Argyropoulos, V. (2005): «Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylendiamine solutions». *Studies in Conservation*, vol. 50, pp. 81-100.

Selwyn, L. S.; Sirois, P. J., y Argyropoulos, V. (1999): «The corrosion of excavated archaeological iron with details on *weeping* and akaganeita». *Studies in Conservation*, vol. 44, pp. 217-232.

Turgoose , Sthepen (1982): «Post-excavation changes in iron antiquities», *Studies in Conservation*, vol. 27, pp. 97-101.

Vega, Enrique (2004): *Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosión et étude des mécanismes*. Tesis doctoral dirigida por Philippe Fluzin. Belfort: Université de Technologie de Belfort Montbéliard.

Vega, E.; Berger; P., y Dillmann, P. (2005): «A study of transport phenomena in the corrosion products of ferrous archaeological artifacts using 180 tracing and nuclear microprobe analysis». *Nuclear Instruments and Methods*, B 240, pp. 554-558.

Vega, E.; Dillmann, P.; Berger; P., y Fluzin, P. (2004): «A study on species transport in the corrosion products of ferrous archaeological analogues». *A contribution to the modelling of iron long term corrosion behavior. Eurocorr 2004 (Nice, France, 12 - 16 September 2004)*.

Estudio sobre la conservación de los materiales metálicos de la fachada principal de la estación de Atocha (Madrid)

M.ª Ángeles Villegas
Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid
mariangeles.villegas@cchs.csic.es

Fernando Agua
Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid

Juan Félix Conde
Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid

Manuel García-Heras
Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid

V. López

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM-CSIC,Madrid

J. Contreras
Arquitecto

Resumen

Los objetivos del trabajo son el estudio químico-físico de diversos materiales metálicos de la fachada principal de la estación de Atocha, su estado de conservación y deterioro/corrosión. Se analizaron los procesos y mecanismos químicos de degradación, y se sugirieron criterios de intervención, reposición y restauración.

Los materiales seleccionados para el estudio se tomaron de diversos elementos ornamentales de la fachada acristalada y del grupo escultórico que la corona formado por dos quimeras. Se estudiaron los productos de corrosión y las patologías derivadas del desprendimiento de un gran fragmento de la garra derecha de una de las quimeras. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: lupa binocular, espectrometría de fluorescencia de rayos X, difractometría de rayos X, análisis metalográfico, microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía de dispersión de rayos X. Respecto a la restauración y conservación del fragmento desprendido de una de las quimeras, se realizó un estudio sobre materiales para soldadura en frío y sellamiento. Dicho estudio consistió en ensayos y ciclos de envejecimiento acelerado en los que se puso de manifiesto su durabilidad.

Los resultados indicaron que los elementos metálicos estudiados se encuentran en diversos niveles de conservación y degradación. En los más severos, como el caso del fragmento desprendido de la quimera, es necesaria una profunda limpieza, montaje y unión con sellantes especiales. Se demostró que es imprescindible realizar una imprimación y pintado de las piezas reintegradas, para garantizar su aislamiento de la contaminación urbana. Las faltas totales o parciales de elementos ornamentales deben reponerse con materiales de sustitución de alta calidad, los sellantes deben seleccionarse según sus prestaciones específicas y, finalmente, aplicar un sistema de pintura que garantice un total aislamiento de la contaminación.

Palabras clave

Deterioro, corrosión, conservación, fundición, sellantes, estación Atocha.

Abstract

The work objectives are the chemical-physical study of diverse metallic materials from the main façade of the railway station of Atocha, their state of conservation and decay/corrosion. Processes and chemical mechanisms of degradation were analyzed and intervention, reposition, and restoration criteria were suggested.

The materials selected for the study were taken from different ornamental elements of the glass façade and its top sculptural group formed by two chimeras. Corrosion products and pathologies derived from the loosening of a big fragment of the right claw of one of the two chimeras were studied. The characterization techniques employed were: binocular microscope, X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffractometry, metallographic analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray microanalysis. In concerning the restoration and conservation of the fragment loosed from one of the chimeras, a study on materials for cold welding and sealing was accomplished. This study consisted on tests and accelerated aging cycles in which its durability was stated.

Results indicated that metallic elements studied are in several conservation and degradation levels. In the most severe ones, such as the case of the fragment loosed from the chimera, a deep cleaning, assembly, and joining with special sealants is needed. It was demonstrated that it is essential to carry out a primer and painting of the reintegrated pieces to guarantee their isolation of urban pollution. Total or partial faults of ornamental elements must be replaced with high quality substitution materials, the sealants must to be selected according to their specific capabilities and, finally, applying a painting system which guarantee a total isolation from pollution.

Keywords

Deterioration, corrosion, conservation, iron casting, sealants, Atocha railway station.

Introducción

La construcción de una estación de tren en Madrid, donde se ubica la actual estación de Atocha, está ligada al primer intento de establecer una línea ferroviaria entre la capital y el Real Sitio de Aranjuez. Después de varios intentos, el marqués de Salamanca recibió en 1845 la concesión para la construcción de la línea, cuyas obras comenzaron al año siguiente con el ingeniero Eugène Flachat. La línea se inauguró en febrero de 1851. La zona de la estación se conocía como Embarcadero de Atocha en el sureste de Madrid, fuera de los límites de la villa junto a la Puerta de Atocha, cuyo nombre procede de un antiguo convento de dominicos. En 1856 se constituyó la compañía de ferrocarriles MZA, que pretendía extender la línea hasta Alicante, y que consiguió la concesión de la línea Madrid-Zaragoza, cuya terminal se decidió establecer en Atocha. En 1857 se acometieron obras de reforma y se sustituyeron los soportes de madera, en los talleres y en la semirrotonda de máquinas, por columnas de fundición de hierro, enviadas desde Inglaterra por Lloyds Foster. En 1864 se produjeron grandes incendios y se planteó la posibilidad de eliminar las tres cubiertas del embarcadero por una única, más elevada, para lo que se aconsejaba sustituir las columnas de fundición por pilastras de sillería. La



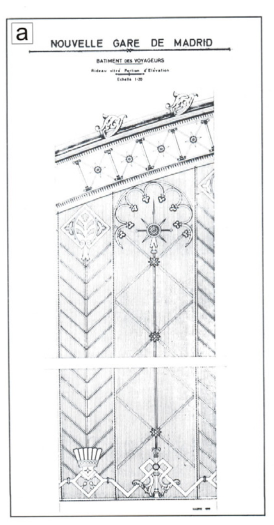
Figura 1. Diseño del frente del edificio de viajeros para la estación de Atocha (proyecto definitivo del arquitecto Alberto de Palacios de fecha 1 de diciembre de 1888).

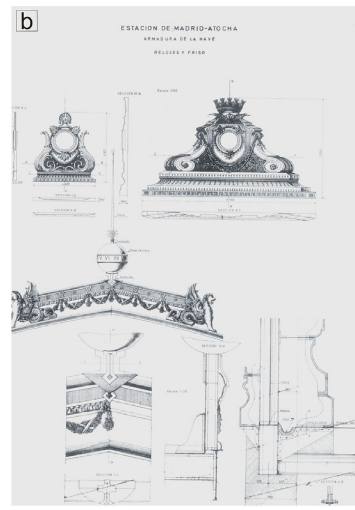
construcción definitiva de la estación de Atocha corresponde a un proyecto presentado por Alberto de Palacio en 1888, que se aprobó al año siguiente con la prescripción de ampliar la longitud de los andenes en 25 metros. El edificio de Alberto de Palacio adopta una planta en U con una gran nave para cubrir vías y andenes, cerrada por un extremo, que constituye parte de la fachada principal, y dos edificios paralelos adosados a la nave (fig. 1).

Para la gran nave, diseñada por el ingeniero Henri Saint James e inspirada en la Galería de Máquinas de la Exposición Universal de París de 1878, se proyectó una cubierta de acero de 152,9 metros de longitud, casi 27 metros de altura y 48,76 metros de ancho, que superaba a las cubiertas de las grandes estaciones europeas del momento. El sistema de armadura empleado es el de Dion: una cubierta curvada con ligero apuntamiento en el centro, apoyada sobre diez cerchas, sin tirantes ni contrafuertes y sin apoyos intermedios. La nueva estación se inauguró en diciembre de 1892, coincidiendo con el cuarto aniversario del descubrimiento de América. La estación permaneció en uso y sin grandes reformas hasta la restauración y rehabilitación de Rafael Moneo en 1990.

La ejecución y montaje de la fachada principal fueron realizados por la Société Anonyme de Construction et des Ateliers de Willebroeck, dirigida por el ingeniero Leopoldo Valentín. La estructura en su totalidad forma un enrejado vertical, en grupos de tres intercalados por unos rombos que guardan en su interior una forma esquemática de hoja vegetal. Los espacios entre los grupos de tres barras presentan en el centro una varilla que cae vertical a la fachada y que articulan, mediante unos rosetones sujetos con bridas a la misma, un acristalamiento en forma de malla rómbica, que se intercala con un acristalamiento en forma de espina de pez en los dos espacios que forman los tres listones (fig. 2a).

Sobre la terraza de la fachada y a los pies del muro cortina, preside toda la estructura un gran reloj ornamentado al gusto neoclásico y fabricado en hierro fundido. El vértice superior de la fachada norte está coronado por una gran acrótera formada por tres elementos: en el centro, un gran globo terráqueo en bronce policromado y dándose la espalda, sendas es-





Figuras 2a y 2b. a) Detalle del diseño de la fachada principal; b) diseños originales del pódium para el reloj central y elementos escultóricos del remate superior de la fachada, ambos según el proyecto de Alberto de Palacios.

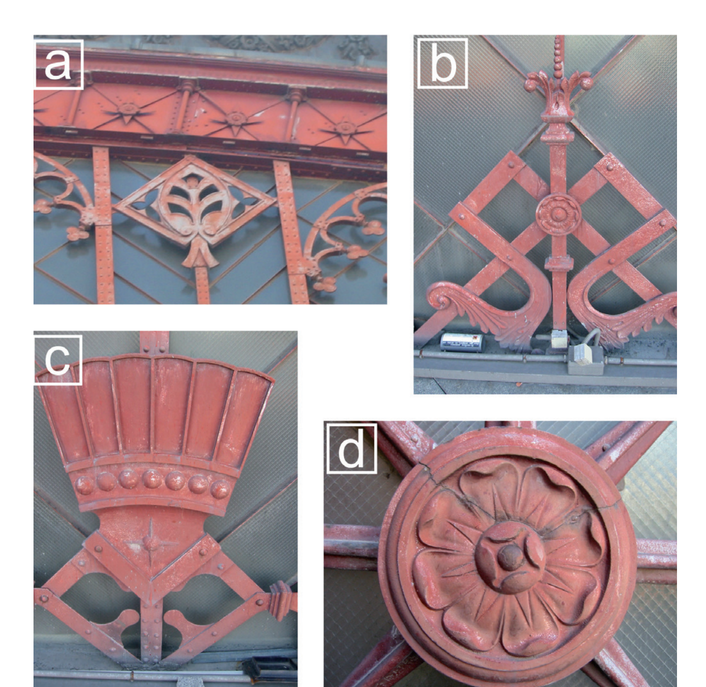


Figura 3. Elementos metálicos decorativos de la fachada principal.

culturas realizadas en hierro fundido, que representan a dos quimeras (fig. 2b).

El objetivo del presente estudio es la caracterización físico-química de diversos materiales metálicos de la fachada principal de la estación de Atocha, su estado de conservación, como consecuencia de su interacción con el medio ambiente, y su deterioro o corrosión, que dan cuenta de la meteorización temporal que han experimentado.

Estado de conservación

Patologías macroscópicas

El estado de conservación de los elementos metálicos de la fachada principal acristalada es bastante desigual (fig. 3a, 3b, 3c y 3d) presentándose piezas en un estado aceptable, otras con signos de intervenciones anteriores y otras seriamente deterioradas mostrando signos y/o productos de corrosión. En el conjunto de ornamentos se observaron distintas tonalidades de las capas de pintura, atribuibles a diferentes envejecimientos en función de la posición y procedencia de las piezas: originales y de reposición, que podrían ser de fundición de diversas matrices y composiciones, o incluso de otras aleaciones de hierro (aceros).

El conjunto del reloj central (fig. 4a) no presenta signos de degradación severa, aunque las capas de pintura están muy deterioradas y frecuentemente desprendidas y/o decoloradas. Asimismo, se detectan numerosos depósitos atribuibles al efecto del agua de lluvia y las partículas derivadas de la contaminación ambiental. Las dos quimeras del grupo escultórico (fig. 4b) presentan un estado de conservación deficiente con numerosas patologías derivadas de la corrosión del material metálico: degradación y desprendimiento de las capas de pintura, agrietamiento y pérdida de materiales sellantes y huellas de intervenciones anteriores (figs. 4c y 4d). La deficiencia más importante se localiza en la garra derecha de la quimera derecha. El fragmento se desprendió entre marzo y mayo de 2008. En la figura 4e (flecha en la imagen) se aprecia la falta de aproximadamente la mitad de dicha garra (fig. 4f). La zona de la fractura presenta signos de corrosión severa y en la oquedad se encontraron numerosos fragmentos de productos de corrosión.

La esfera situada entre las dos quimeras, así como las correspondientes piezas sustentantes, muestran un estado de conservación deficiente en cuanto a capas de pintura, depósitos procedentes de la contaminación ambiental, huellas de chorreo de agua de lluvia,

agrietamiento de sellantes, etc. Toda la parte metálica superior de la fachada se encuentra deteriorada, bien debido a la degradación y desprendimiento de la pintura, bien por decoloración o descomposición de la misma. En las uniones vidrio-metal los depósitos de suciedad y de otros productos de la corrosión se acumulan formando costras que se superponen con los sellantes agrietados y los fragmentos desprendidos de pintura. Se han detectado grietas de tamaño considerable (varios centímetros) en piezas metálicas de distinta forma y funcionalidad. Además, en algunos puntos de unión de vigas metálicas mediante roblones aparecen alabeos, deformaciones y acumulaciones heterogéneas de pintura que favorecen la concentración de depósitos procedentes de la corrosión o de suciedad, musgo e insectos. En la base del reloj y en las quimeras la mayoría de las uniones con sellantes aparecen agrietadas o rajadas longitudinalmente. Se ha podido observar el inicio del proceso de corrosión que comienza en las pequeñas grietas del sellante.

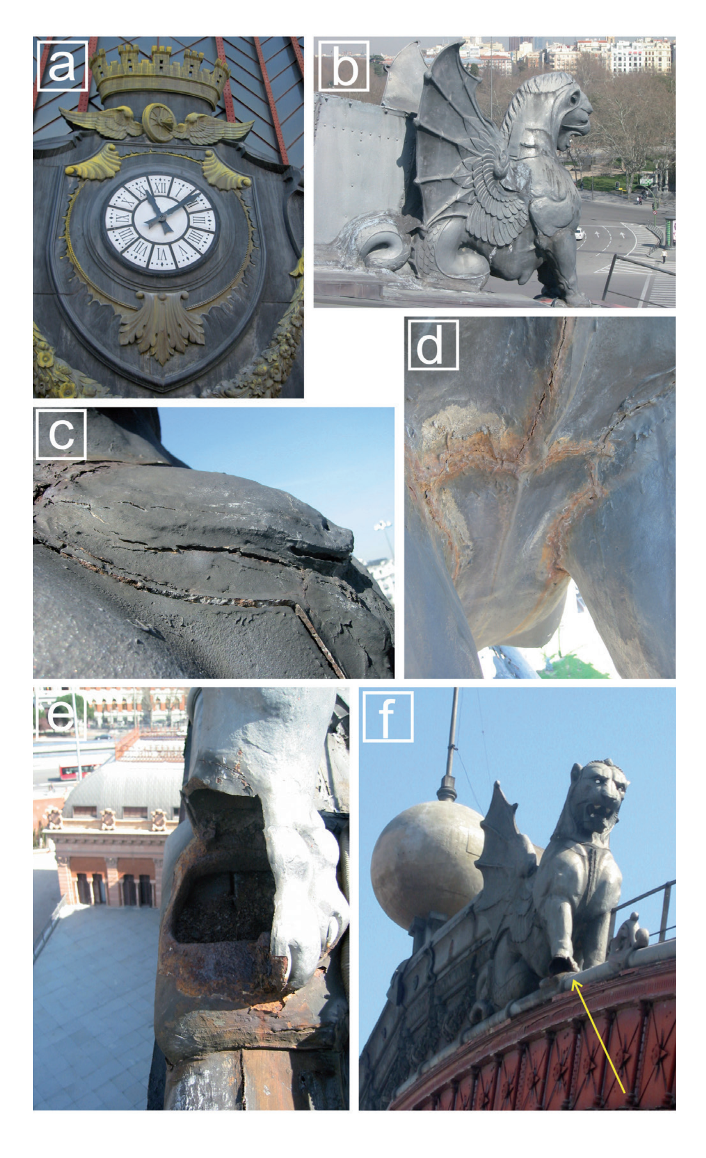


Figura 4. a) Reloj central; b) Imagen posterior de la quimera izquierda; c y d) diversos signos de deterioro detectados en las quimeras; e) quimera derecha; f) zona de la fractura de un fragmento de la garra.

Patologías microscópicas

Se seleccionaron muestras representativas procedentes de los elementos metálicos (ornamentos de la fachada acristalada y quimeras), restos de sellantes y costras de corrosión desprendidas. La tabla 1 resume las características de las muestras seleccionadas y estudiadas.

Para las observaciones con lupa binocular se utilizó un aparato marca Leica modelo MZ16, provisto de una cámara fotográfica Leica modelo DC300. Las muestras metálicas GA, FA y RA se embutieron en una resina y se pulieron a espejo antes de atacarlas con una solución de Nital al 2% (98% en volumen de etanol y 2% en volumen de ácido nítrico concentrado). La superficie de la muestra GA presenta una textura de fundición de hierro con aspecto homogéneo. El borde de la capa de corrosión puede observarse en la figura 5a. La textura de la muestra FA corresponde a una fundición de hierro de estructura homogénea (fig. 5b) en cuyas zonas más superficiales meteorizadas se acumulan productos de corrosión y la capa de pintura rojiza. La observación metalográfica de la muestra RA puso de manifiesto un material de hierro con una textura ordenada en franjas que se mantiene hasta el borde, donde se observa una capa parda de productos de corrosión, y en otras zonas capas de imprimación y de pintura rojiza (fig. 5c). Los fragmentos de costra de corrosión de la garra de la quimera (muestra C1) tienen un aspecto marrón oscuro, muy rugoso y heterogéneo con depósitos blanquecinos y anaranjados (fig. 5d). Las muestras de sellantes poseen una textura homogénea con partículas reforzantes (pequeños granos gris brillante) y sin poros significativos, lo que indica una buena aplicación. Por una cara el sellante está cubierto por una capa de corrosión rojiza (fig. 5e) debida al contacto con el metal, y por la contraria se observa una capa de pintura gris (fig. 5f). Ambas capas aparecen directamente sobre la superficie del sellante sin signos de deterioro. Por lo tanto, la resistencia química del sellante pintado frente a la meteorización ambiental y a la costra de corrosión del metal fue correcta. Pero el hecho de que aparezca una costra de corrosión adherida al sellante puede indicar que la intercara sellante/

Tabla 1
Nomenclatura y características de las muestras estudiadas

Elementos metálicos			Sellantes		
Nombre	**Procedencia**	**Imagen**	**Nombre**	**Características**	**Imagen**
GA	Quimera derecha. Fragmento desprendido.		SC1	Resina epoxi Nural 21(Pattex-Henkel)® Es semejante al sellante desprendido del fragmento de la garra de la quimera.	
FA	Pieza ornamental en forma de flor. Brida trasera de sujeción.				
RA	Roblones desprendidos.		SC2	Silicona estructural monocomponente Obrasil Estructural (Quilosa)® Actúa como elemento de transferencia de tensiones del material a unir hacia su respectivo soporte.	
C1	Quimera derecha. Costra de corrosión.				
S1	Quimera derecha. Fragmento de sellante semidesprendido.		SC3	Poliuretano monocomponente Sikaflex- 221 (Sika)® Uso general. Se endurece con la humedad atmosférica formando un elastómero durable al envejecimiento.	
S2	Zona del reloj. Fragmento de sellante desprendido.				

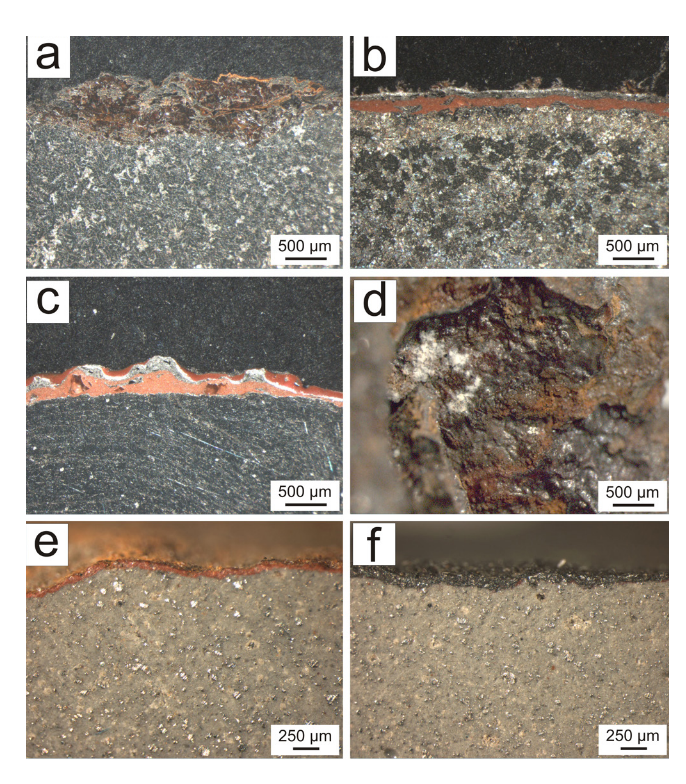


Figura 5. Imágenes de lupa binocular: a) muestra GA; b) muestra FA; c) muestra RA; d) muestra C1; e y f) caras opuestas del sellante con capas de corrosión y de pintura, respectivamente.

metal estuvo en contacto directo con el aire en algún momento y permitió la corrosión de la pieza metálica por debajo del sellante (de la Fuente, Simancas, y Morcillo, 2003: 241-249; Otero *et al.*, 2002: 807-812); o bien que cuando se aplicó el sellante la superficie del metal no estaba completamente limpia de productos de corrosión formados anteriormente.

Análisis químico por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

Los análisis químicos semicuantitativos efectuados por FRX se llevaron a cabo con un equipo PANalytical Axios equipado con un tubo de rodio de 60 kV. Se analizaron caras pulidas de la muestras con el fin de eliminar las contribuciones procedentes de restos de óxidos de los materiales metálicos. En la tabla 2 se resumen los resultados obtenidos para las muestras GA, FA y RA. Las muestras GA y FA son similares, si bien en la procedente de la quimera (GA) no se han detectado dos microaleantes que se detectan en la muestra FA. Ambas muestras se pueden considerar fundiciones puras y de buena calidad. En cuanto a los contenidos de carbono de ambas muestras, que no es posible determinar mediante FRX, se estima alrededor de un 3-4 % en peso, teniendo en cuenta los resultados del análisis metalográfico (ver apartado «Análisis metalográfico»). Por otro lado, la muestra RA contiene un porcentaje más elevado de hierro que, junto con la morfología de la pieza (roblón), indica que probablemente se trata de un hierro de tipo pudelado o similar, con pocas impurezas.

Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Con el fin de determinar las fases cristalinas presentes en las muestras de costras de corrosión se realizaron análisis por DRX. Se utilizó un difractómetro Philips X'Pert MPD, utilizando la radiación Kα del cobre

Tabla 2
Análisis químicos semicuantitativos de las muestras representativas objeto de estudio.
Resultados de FRX normalizados aproximadamente al 100% en peso atómico de los correspondientes elementos

Muestra	**Elemento (% peso)**											
	Al	Cl	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Ti	V
GA	0,19	0,12	95,32	0,04	-	0,46	0,61	0,89	0,08	2,24	-	0,05
FA	0,07	0,04	95,22	-	0,12	0,48	0,19	1,75	0,13	1,84	0,08	0,10
RA	0,05	0,02	99,58	-	-	-	-	0,19	0,02	0,14	-	-

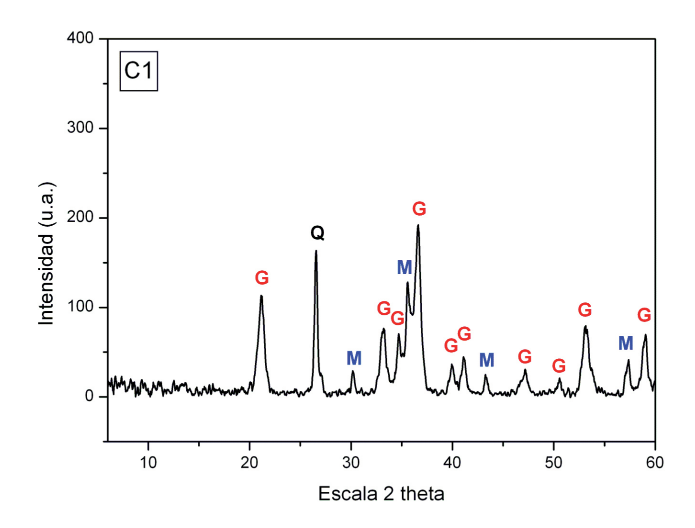


Figura 6. Difractograma de rayos X de la muestra C1. Fases cristalinas: G Goethita [$Fe^{3+}O(OH)$], M Maghemita (Fe_2O_3) y Q Cuarzo (SiO_2).

(1,54056 Å), bajo condiciones de trabajo de 45 kV y 40 mA. Los difractogramas se registraron entre 2θ = 5-60° a partir de muestra en polvo molida en mortero de ágata hasta un tamaño de grano inferior a 30 µm.

El difractograma de la figura 6 demuestra que en las costras se identificaron óxidos (maghemita) e hidróxidos (goethita) de hierro. También se identificó cuarzo que puede proceder del polvo depositado.

Análisis metalográfico

Para realizar el análisis metalográfico se cortaron pequeños fragmentos de las muestras GA, FA y RA que posteriormente se embutieron en una resina y se pulieron a espejo. Para revelar la estructura cristalina de los metales, las muestras se trataron con Nital al 2% durante 30 s. Las observaciones metalográficas y la toma de micrografías se efectuaron con un microscopio metalográfico Olympus modelo PME3. En la figura 7a se observa la imagen metalográfica de la muestra GA. El alma del material metálico se encuentra en muy buenas condiciones de conservación y revela una calidad elevada. Las zonas blancas de cristales de ferrita alternan con formas filamentosas oscuras de carbono (grafito) y zonas de tono gris claro de fase perlita. Asimismo, aparecen pequeñas laminillas grises en planos paralelos o alternados

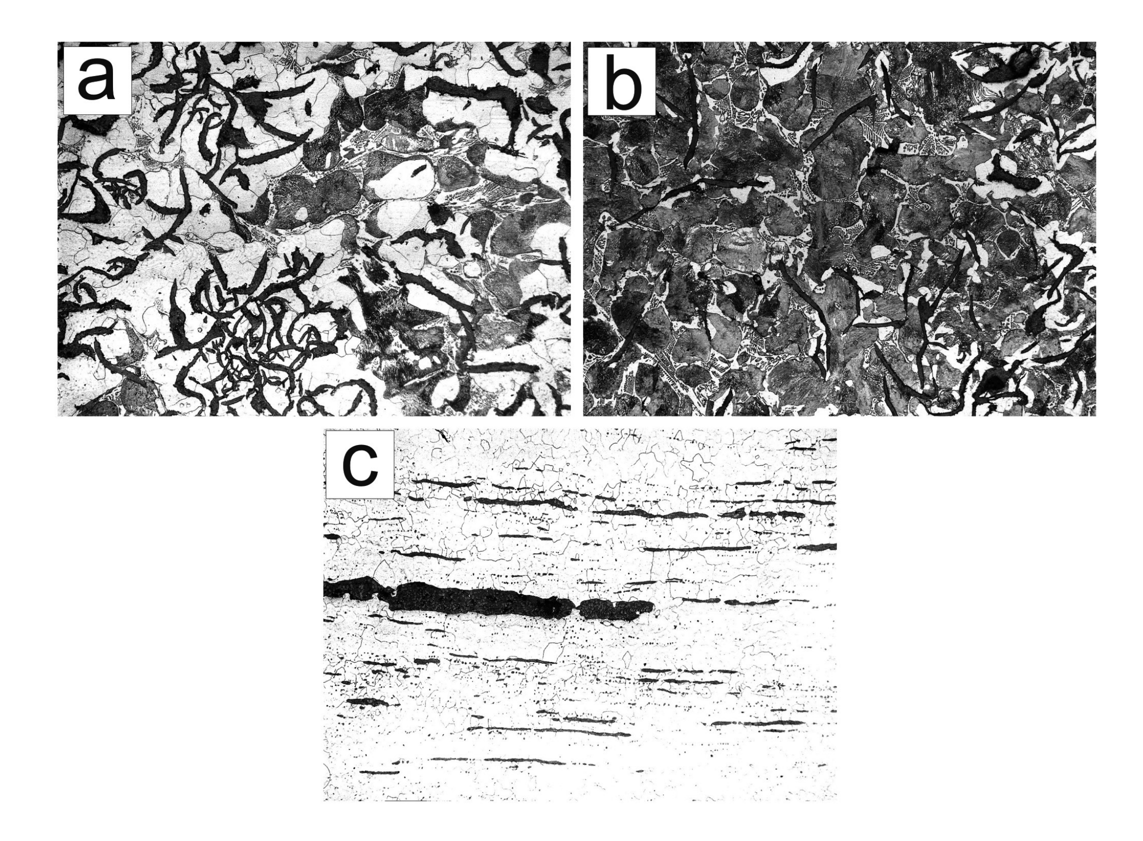


Figura 7. Imágenes metalográficas: a) muestra GA (x200); b) muestra FA (x200); c) muestra RA (x100).

que corresponden a zonas de fase eutéctica rica en fósforo. Por lo tanto, se trata de una fundición gris de matriz metálica ferrítico-perlítica con fases de eutéctico fosforoso. El contenido de fósforo es elevado, como corresponde a fundiciones de relativa baja resistencia mecánica pero con excelente colabilidad para la fabricación de piezas de forma compleja y tamaños especiales.

La muestra FA (fig. 7b) presenta una estructura de alma metálica en buenas condiciones formada por una proporción elevada de fase perlítica (tono gris claro). A esta fase acompañan formaciones abundantes de eutéctico fosforoso en forma de laminillas alternadas o paralelas, así como cristales de ferrita del tono más claro asociados con los filamentos de carbono-grafito de aspecto negro. En un extremo de la muestra se detecta una corrosión selectiva, donde sólo se ha atacado la fase perlítica, quedando el carbono-grafito y el eutéctico fosforoso inalterados.

La figura 7c recoge una micrografía metalográfica de la muestra RA donde se observa una matriz metálica de hierro (zonas claras que se asimilan a cristales de ferrita) con inclusiones no metálicas (zonas oscuras, mezclas de silicatos y óxidos de hierro). Esta estructura corresponde a un hierro pudelado conformado termomecánicamente, caracterizado por una buena resistencia a la corrosión en medios naturales. Este tipo de material presenta una excelente resistencia mecánica en la dirección favorable, perpendicular a las formas negras que se aprecian en la micrografía.

Los resultados del análisis metalográfico indican que las piezas de fundición han estado sometidas de algún modo a una corrosión intensa. Las condiciones climáticas de Madrid (temperatura, humedad relativa, presión atmosférica, etc.) no podrían explicar la formación de dichas alteraciones por degradación química, salvo si se hubiera producido la incidencia de ambientes contaminados, como los que suelen ser frecuentes en zonas industriales o urbanas de intenso tráfico rodado (Almeida *et al.*, 2000: 859-864).

Observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía de dispersión de rayos X (EDS)

Las observaciones de MEB se llevaron a cabo con un microscopio Hitachi modelo S-3400-N. Las muestras se observaron en sección pulida y en superficie. Previamente fueron recubiertas con carbono como medio conductor, utilizando un recubridor Sputter Coater Polaron SC7620. Los microanálisis por EDS se efectuaron con un espectrómetro microanalizador Bruker AXS (133 eV) acoplado al microscopio.

En las micrografías de MEB de la muestra GA se confirma el resultado obtenido mediante el análisis metalográfico. En la parte superior de la micrografía de la figura 8a se observa una zona de tono gris medio, que corresponde a la capa de corrosión con los filamentos de grafito, más resistentes a la corrosión que las fases de hierro. Los microanálisis de las zonas mostradas en la figura 8a se recogen en la tabla 3. Las áreas 1 y 2 contienen productos de corrosión (K, Ca y enriquecimiento en S), además de un elevado porcentaje de oxígeno de los óxidos e hidróxidos de hierro formados. Los contenidos altos de Si en la zona 2 se deben a acumulación de polvo o suciedad. El Ti y Mo detectados en el área 2 podrían provenir de restos de la pintura en la costra de

Tabla 3
Resultados de microanálisis químicos EDS de distintas áreas (fig. 8a) de la sección transversal de la muestra GA (% en peso atómico).

Área	O	Fe	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mo	C	Mn
1	37,2	61,3	1,0	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
2	35,5	59,5	3,0	0,4	-	0,2	0,2	0,9	0,4	-	-
3	1,3	92,5	1,9	1,9	0,2	-	-	-	-	1,3	0,9

corrosión. El análisis químico del área 3 responde a la composición que se espera para la fundición gris inalterada. Las micrografías MEB de la muestra FA también confirman los resultados de metalografía. En la figura 8b se presenta la microestructura de la perlita (zona 1), puntos de corrosión bajo las capas de pintura (zonas 2 y 3) y capas de imprimación y pintura en la zona oscura de la parte superior. Los resultados de los microanálisis químicos de EDS de diversas áreas de la figura 8b son semejantes a los de la tabla 3.

La figura 8c presenta una micrografía MEB de la muestra RA con la parte superior de la microestructura del hiero pudelado y sus inclusiones de escoria, y en la parte inferior zonas que han sido atacadas dejando formas semicirculares rellenas de productos de corrosión y/o de restos de pintura que, posiblemente, se aplicó después por encima. La zona clara y estrecha de la parte más inferior presenta la misma microestructura y textura que el hierro pudelado, lo que indica que la corrosión ha progresado al abrigo del propio material metálico y/o de las capas de pintura. En la tabla 4 se resumen los resultados de los microanálisis de las zonas señaladas en la figura 8c. El área 1 presenta la composición esperable para el hierro pudelado con bajo contenido de carbono. El área 2, con porcentajes elevados de oxígeno, es una inclusión de escoria con pequeños contenidos de silicio y calcio. El área 3 presenta el menor contenido de hierro, un elevado porcentaje de oxígeno de los óxidos, y contenidos bastante altos de silicio, carbono y calcio, atribuibles a productos de corrosión y/o restos de pintura.

Las micrografías MEB de la costra de corrosión desprendida de la garra fracturada de la quimera derecha (muestra C1) (fig. 8d), presentan microestructuras heterogéneas debidas a los óxidos e hidróxidos de hierro originados por la corrosión (ver apartado Análisis por difracción de rayos X»), así como a depósitos de suciedad, polvo y sales insolubles. En la tabla 5 se resumen los resultados microanalíticos promedio de un área representativa de la muestra C1. Este resultado indica que la composición de la fundición se ha degradado por la formación de óxidos e hidróxidos de hierro, así como de otros posibles productos de la corrosión que destruyen la proporción de aleantes minoritarios en la fundición original.

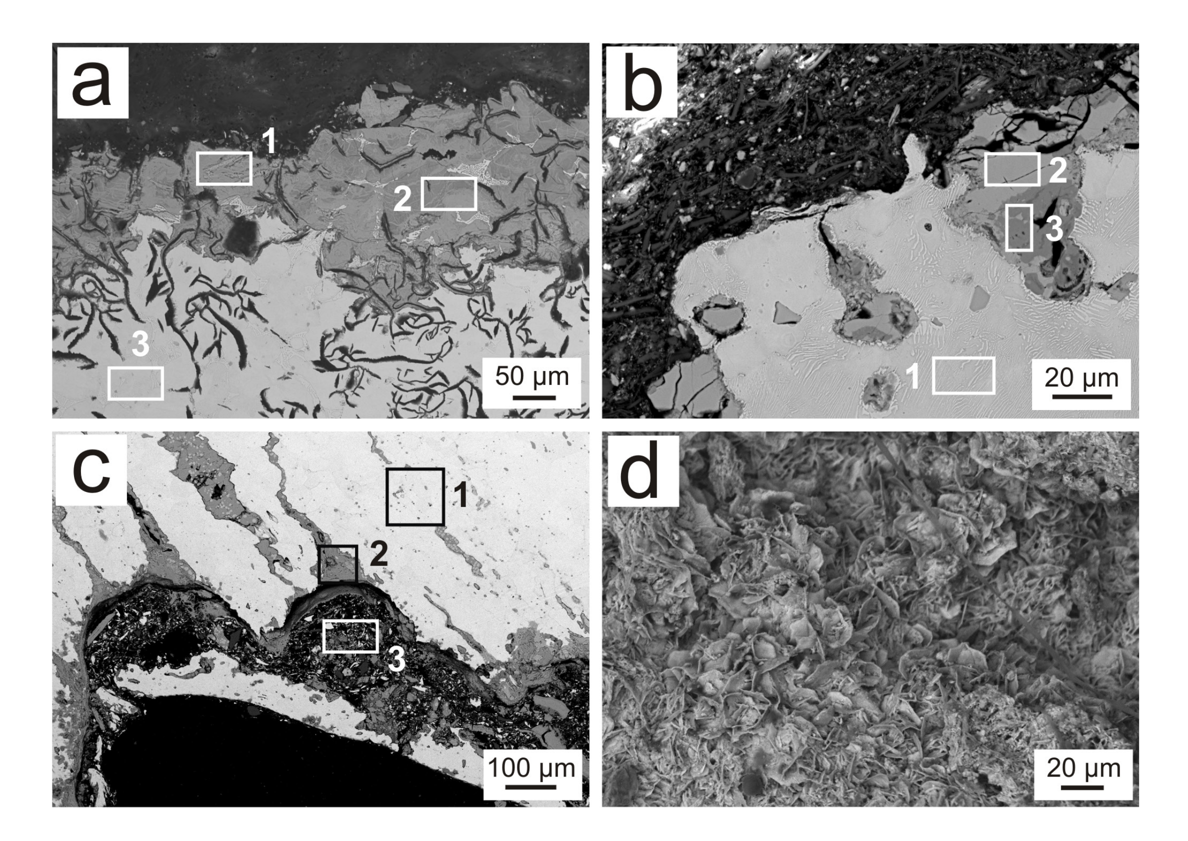


Figura 8. Micrografías MEB de la sección transversal: a) muestra GA, b) muestra FA, c) muestra RA, d) muestra C1.

Tabla 4
Resultados de microanálisis químicos EDS realizados en distintas áreas (fig. 8])de la sección transversal de la muestra RA (% en peso atómico)

Área	O	Fe	Si	P	C	Mg	Ca
1	-	98,1	-	0,3	1,2	0,5	-
2	32,3	64,7	0,5	0,9	1,1	0,1	0,5
3	15,7	43,2	3,3	0,5	36,1	-	1,2

Tabla 5
Resultado promedio de microanálisis químicos EDS realizados en un área representativa de la superficie de la muestra C1 (% en peso atómico)

Área	O	Fe	Si	S	C	Al	Mn
completa de una micrografía	31,0	64,0	0,8	0,5	2,6	0,3	0,9

Procesos y mecanismos de degradación

Las condiciones atmosféricas promedio de Madrid capital (temperatura media 14,6º C, humedad relativa 57%, 63 días de lluvia anuales y 2.769 horas de sol anuales) no se pueden considerar severas para la correcta conservación de obras escultóricas realizadas en fundición de hierro, ni para producir una meteorización de riesgo (Feliu, Morcillo y Feliu, 1993: 403-414) en todo el resto de elementos metálicos, vidrios, morteros, sellantes y sujeciones de cualquier tipo. Sin embargo, el hecho de que la estación de Atocha se encuentre en el corazón de la ciudad y que constituya un punto neurálgico de comunicaciones inter e intra urbanas, hace que el entorno esté afectado por un intenso tráfico rodado que incrementa la concentración de contaminantes gaseosos de características ácidas, así como la presencia y deposición de partículas (Chico *et al.*, 2005: 479-486). En una primera fase, la interacción de este tipo de atmósfera con los elementos metálicos determina un ataque químico en medio hidrolítico en su superficie (Cole *et al.*, 2004: B627-B635). Sin embargo, la presencia de gruesas costras de corrosión desprendidas por completo del metal y la presencia de costras más delgadas adheridas sugiere que, además del ataque hidrolítico, se ha superpuesto otro mecanismo que ha intensificado la corrosión. El análisis metalográfico y por MEB/EDS, así como las fases detectadas por DRX en las costras, indican que la meteorización ha tenido lugar en un medio relativamente contaminado, semejante al que se produce en zonas industriales. En este caso al ataque hidrolítico se suma el ataque en medio ácido, favorecido por la combinación de la humedad ambiental con los contaminantes ácidos (SO_2, NO_x, CO_2, etc.). En su mayoría dichos gases proceden de la combustión de los motores que usan combustibles fósiles y de las chimeneas de calefacción. No se puede descartar el efecto de las emisiones de las locomotoras de carbón y de motor diésel que circularon durante décadas por la estación y sus inmediaciones.

El mecanismo del ataque químico (Hoerle *et al.*, 2004: 1431-1465) que tiene lugar cuando las aleaciones de base hierro se exponen al aire húmedo en condiciones neutras es el siguiente (Nagano, Doi y Yamashita, 1998: 127-133):

$Fe^0\ (s) \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ E= + 0,44 v (1)
$1/2\ O_2\ (g) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^-$ E= + 0,40 v (2)
$Fe^0\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\ (s)$ (3)
$2\ Fe^0\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) + H_2O \rightarrow 2\ Fe(OH)_3\ (s)$ (4)

El producto final es de color pardo rojizo, no se adhiere a la matriz y se desprende fácilmente formando las costras de corrosión o herrumbre (Otero *et al.*, 2002: 807-812).

Cuando el medio es ácido, son los iones H^+ procedentes de dicho medio los que se reducen a hidrógeno elemental según la reacción:

$2\ H^+\ (l) + 2\ e^- \rightarrow H2\ (g)$ E= 0,00 v (5)

Esta semirreacción de reducción sumada con la semirreacción (1) de oxidación del hierro metálico resulta:

$Fe^0\ (s) + 2H^+ \rightarrow H2\ (g) + Fe^{2+}$ (6)

Los iones hierro (II) reaccionan posteriormente con la humedad atmosférica para formar los hidróxidos de Fe (II) y de Fe (III).

Soldadura en frío y sellantes

Los adhesivos y sellantes desempeñan un papel importante en la restauración y conservación de obras escultóricas de gran tamaño, como es el caso de las quimeras. El análisis macroscópico de los fragmentos desprendidos pone de manifiesto que se aplicaron directamente sobre las piezas metálicas sin limpiar completamente, es decir, sin eliminar de su superficie las costras de corrosión y otros productos de su meteorización. También es posible que se aplicasen sin las condiciones ambientales requeridas de humedad y temperatura, y que se formara una intercara de aire y/o humedad entre ambas superficies que no sólo no impidió la corrosión, sino que favoreció su avance al abrigo del exterior. Como posibles materiales a utilizar en los trabajos de restauración y reintegración, se estudió la resistencia químico-física de tres sellantes comerciales (muestras SC1, SC2 y SC3, tabla 1). Con el fin de investigar su resistencia a la meteorización se llevaron a cabo los experimentos que se indican a continuación.

Ensayo A: ciclos de envejecimiento acelerado en cámara climática

Los ensayos se llevaron a cabo en una cámara Dycometal, modelo CCM-25/81, durante un mes, cuatro ciclos al día consistentes en un primer periodo a 60º C y 80% de humedad relativa y un segundo periodo a -15º C y 80% de humedad relativa. En un fragmento limpio procedente de la muestra GA se aplicó en una de las caras el sellante SC1, y en la otra el sellante SC2. También se realizó el mismo ensayo con sendos fragmentos independientes de cada uno de los tres sellantes, curados en el laboratorio a 23º C y 40% de humedad relativa. Los resultados demostraron que el sellante SC1 se altera mostrando bordes ligeramente desprendidos del sustrato metálico y que ambas partes se pueden separar manualmente. El sellante SC2 no mostró signos de alteración y mantiene su adherencia a la pieza metálica. Los fragmentos independientes de los sellantes SC2 y SC3 resultaron sin alteraciones, mientras que el del sellante SC1, aunque no presentó signos evidentes de degradación, perdió el brillo y la apariencia original.

Ensayo B: meteorización acelerada en atmósfera fuertemente ácida

El ensayo se realizó en una atmósfera a pH~1,0 que simula una exposición prolongada en atmósfera urbana muy contaminada. Las muestras se introdujeron en un desecador de vidrio herméticamente cerrado conteniendo HCl concentrado (7N), durante una semana. Los resultados demostraron que el sellante SC1 se deterioró severamente: cambió su aspecto original gris con pequeños puntos brillantes, correspondientes al polvo metálico reforzante de la matriz, por un color crema opaco algo heterogéneo y sin distinción de puntos con brillo metálico. El sellante SC2 no experimentó alteraciones significativas. Después del ensayo el fragmento independiente de sellante SC1 presentó menor rigidez respecto al fragmento original, no se observan los pequeños puntos con brillo metálico y su color cambió de gris a beige. El fragmento independiente del sellante SC2 no presentó signos de degradación alguna después de este ensayo.

Ensayo C: meteorización acelerada en atmósfera ligeramente ácida

El ensayo se realizó en una atmósfera a pH~2,4 que simula una exposición prolongada en atmósfera urbana de contaminación media. El ensayo se llevó a cabo introduciendo las muestras en un desecador de vidrio herméticamente cerrado conteniendo HCl diluido 10 veces en volumen, durante tres semanas. Tras el ensayo se observó que el sellante SC3 aplicado en una cara de la fundición no experimenta deterioro alguno; sin embargo, el sellante SC1 mostró cambio de color y aspecto superficial. Como era de esperar, el fragmento de fundición se oxidó notablemente: en su superficie se identificaron abundantes productos de corrosión pardo-rojizos y formaciones globulares con aspecto de ampollas. En cuanto a los fragmentos independientes de los tres sellantes, la muestra SC1 presentó signos de degradación incipiente, con pérdida de brillo y decoloración parcial, e incluso con la aparición de algunas picaduras aisladas blanquecinas. En las muestras SC2 y SC3 no se observó ningún tipo de alteración, tanto en su superficie como en su masa.

Consideraciones finales

Los resultados analíticos obtenidos señalan la conveniencia de realizar una tasación detallada de las piezas ornamentales de fundición, especialmente de las quimeras y del gran fragmento desprendido, y agruparlas en tres grupos de intervención: a) piezas sin fracturas donde es suficiente una limpieza profunda, imprimación y pintado; b) piezas con fracturas y degradación severa en las que hay que realizar tareas de unión, además de limpieza profunda, imprimación y pintado, y c) piezas constituyentes de las quimeras y gran fragmento desprendido para proceder a su desmontaje, limpieza profunda, montaje y unión del gran fragmento desprendido, imprimación y pintado.

En el caso de faltas de piezas de fundición, faltas parciales en una pieza, piezas con defectos macroscópicos u otras contingencias que requieran reposición, los resultados de los análisis sugieren que los materiales de sustitución preferibles sean los siguientes: para las quimeras, fundición gris de matriz ferrítico-perlítica; para las piezas en forma de flor, fundición gris de matriz perlítica; y para los roblones, tornillos de acero de alta resistencia con cabeza redondeada similar a la parte semiesférica de los roblones originales. Las piezas que faltan deberían reponerse con piezas de fundición de las calidades y características indicadas, fabricadas *ad hoc* a partir de un molde extraído de los modelos originales que se encuentran en mejor estado de conservación.

En cuanto a los sellantes, el sellante SC1 (resina epoxi de dos componentes, soldadura en frío) es adecuado para la unión de las piezas de las quimeras y de otras piezas de fundición fracturadas, y garantiza una unión mecánicamente resistente y temporalmente durable. Además, los resultados experimentales han demostrado que es absolutamente imprescindible que dicha unión se lleve a cabo sobre superficies rigurosamente limpias de depósitos. También es imprescindible que la unión se realice en ausencia de humedad, condensaciones y/o presencia de cualquier fase líquida, ya que la intercara fundición/soldadura en frío y su adhesión son extremadamente sensibles a dichas contingencias. Las uniones con este tipo de soldadura en frío deben aislarse completamente de la atmósfera. Para ello sería adecuado un sellamiento exterior de tipo flexible (como el sellante SC3) y un sistema de pintura convencional. La aplicación de sellamientos para otros usos puede realizarse con un sellante tipo flexible a base de poliuretano monocomponente. Para la fijación de los vidrios tras las barras verticales que sustentan los ornamentos de fundición de la fachada acristalada principal, es recomendable el uso de silicona tipo estructural (como el sellante SC2 estudiado).

La limpieza de los materiales metálicos debe incluir la eliminación de pinturas anteriores, productos de corrosión y depósitos de cualquier tipo. Se podría efectuar una proyección con granalla de acero o similar, de grano esférico y con el tamaño más pequeño posible para alcanzar una profundidad controlada menor de 100 µm. Respecto a los sistemas de pinturas se requiere que las capas de imprimación y pinturas estén exentas de especies tóxicas y/o contaminantes. Pueden utilizarse imprimaciones basadas en compuestos de zinc dispersos en matrices de tipo epoxi (espesor entre 30 a 70 µm) (Feliu, Morcillo y Feliu, 2001: 591-597; Feliu *et al.*, 1993: 43-48). La capa protectora intermedia deberá ser específica para metales expuestos a la intemperie y resistir los medios húmedos y/o contaminados. Simultáneamente debe poseer buena adherencia y compatibilidad con la capa de imprimación, así como flexibilidad frente a la capa de pintura de acabado. Dicha capa (espesor entre 50 y 100 µm), debe ser resistente a los agentes atmosféricos y con una estabilidad probada en cuanto a color, brillo y textura. Asimismo, sus características mecánicas deben garantizar resistencia al rayado, abrasión, impactos y agresiones que induzcan al deslaminado.

Agradecimientos

A los programas Consolider Ingenio 2010 (Ref. TCP CSD2007-00058) y Geomateriales (Ref. S2009/Mat-1629).

Bibliografía

Almeida, E.; Morcillo, M.; Rosales, B., y Marrocos, M. (2000): «Atmospheric corrosion of mild steel. Part I: rural and urban atmospheres». *Materials and Corrosion*, vol. 51, n.º 12, pp. 859-864.

Chico, B.; Fuente, D. de la; Simancas, J., y Morcillo, M. (2005): «Atmospheric corrosion of metals. Effect of

meteorological and pollution parameters». *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, vol. 62, n.º 519, pp. 479-486.

Cole, I. S.; Ganther,W. D.; Sinclair, J. D.; Lau, D., y Peterson, D. A. (2004): «A study of the wetting of metal surfaces in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion». J*ournal of the Electrochemical Society,* vol. 151, n.º 12, pp. B627-B635.

Feliu, S.; Morcillo, M., y Feliu, S. Jr. (1992): «The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters. 1. Annual corrosion». *Corrosion Science*, vol. 34, n.º 3, pp. 403-414.
— (2001): «Deterioration of cathodic protection action of zinc-rich paint coatings in atmospheric exposure». *Corrosion*, vol. 57, n.º 7, pp. 591-597.

Feliu, S.; Morcillo, M.; Bastidas, J. M., y Feliu, S. Jr. (1993): «Evolution of the protective mechanisms of zinc-rich paints during atmospheric exposure». *Journal of Coatings Technology*, vol. 65, n.º 826, pp. 43-48.

Fuente D. de la; Simancas J., y Morcillo, M. (2003): «Effect of variable amounts of rust at the steel/paint interface on the behaviour of anticorrosive paint systems». *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, n.º 4, pp. 241-249.

Hoerlé, S.; Mazaudier, F.; Dillmann, Ph., y Santarini, G. (2004): «Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modeling of wet-dry cycles». *Corrosion Science*, vol. 46, n.º 6, pp.1431-1465.

Nagano, H.; Doi, T., y Yamashita, M.; (1998): «Study on water adsorption-desorption on metal surfaces and the early stage of atmospheric corrosion in steels». *Materials Science Forum*, vol. 289, n.º 2, pp. 127-133.

Otero, E.; González, J. A.; Chico, B., y Morcillo, M. (2002): «Direct measurement of corrosion inside iron crevices». *Materials and Corrosion*, vol. 53, n.º 11, pp. 807-812.

Metalurgia y momificación: la conservación de estuches portaamuletos egipcios

Soledad Díaz
Instituto del Patrimonio Cultural de España
soledad.diaz@mcu.es

Elena Mora
Arqueóloga y restauradora

Resumen

La llegada al IPCE de un lote de piezas, procedentes del departamento. de Egiptología del Museo Arqueológico Nacional de Madrid, entre las que se encuentran 12 pequeños estuches amuletos metálicos con representaciones de animales, nos brinda la oportunidad de realizar un estudio pormenorizado de las técnicas de manufactura de estos bronces y los problemas que plantea la aplicación de tratamientos de conservación-restauración a los mismos.

Las técnicas metalúrgicas utilizadas en la fabricación de este tipo de objetos, fueron usadas en el Egipto Ptolemaico. Los estuches, son bronces fundidos con la técnica de la cera perdida y conservan en el interior una capa ennegrecida debida, posiblemente, a la fusión del contramolde interno (yeso, madera) y el metal. Es bastante probable que la madera tuviese algún tratamiento con materias orgánicas para endurecerla (cola, resina, etc.); estos elementos combustionaron durante el proceso de fundición, quedando carbonizados, formando una capa ennegrecida en el interior a causa del proceso. El tipo de fabricación de estas piezas permite que uno de los lados permanezca abierto para introducir las reliquias y posteriormente cerrarlo sellándolo.

Todos los estuches contenían en su interior restos momificados, la mayoría han sido expoliados rompiéndolos para extraer el contenido, pero restos de huesos, textiles y materiales de momificación se han conservado adheridos a las paredes. El análisis de estos determina los materiales utilizados en los ritos de momificación, que en contacto con el metal originan procesos de corrosión característicos. Precisamente la presencia de estos restos orgánicos nos impiden la utilización de algunas técnicas de diagnosis como fluorescencias o RX.

Palabras clave

Portaamuletos, bronce, momificación, fabricación, conservación.

Abstract

The arrival at the IPCE of a group of metallic pieces from the Egyptology Department of the National Archaeological Museum in Madrid, has allowed us to study their manufacturing techniques as well as the problems we had to face during their treatments.

The objects we refer to in this text, are 12 all metallic relic-boxes with animal representations. They are made using the common Ptolomeic metallurgical techniques such as fusing with lost wax. Consequently, there is a black scale still visible inside, which is produced by the burning of an internal core, usually consisting of sandy clay or organic material. The boxes need to be hollow and leave one side open in order to insert the relics inside. Afterwards they were sealed.

The relic-boxes contained mummified remains, the majority of which have been deliberately sacked and broken with the purpose of extracting the content, but rests of textile and mummified materials are still adhered to the inner walls. Their analysis will determine the materials used in mummifying rites. In fact, the presence of organic traces disturbs the results of fluorescence techniques or radiographies. Their deterioration also produces characteristic corrosion processes.

Keywords

Relic-box, bronze, mummification, manufacture, conservation.

Introducción

El trabajo del metal en el Egipto faraónico se ha podido documentar gracias a las fuentes escritas, iconográficas y arqueológicas: en las representaciones pictóricas, bajo relieves e inscripciones en las paredes de algunas mastabas y yacimientos excavados.

Existe un gran repertorio de escenas de manufactura metalúrgica. En Giza, en la XV Dinastía existe una escena mostrando la producción del cobre; esta es posiblemente la referencia más antigua de trabajos metalúrgicos, en el jeroglífico dice: «no hay agrietamiento si hay un calentamiento correcto» (Weinstein, 1974: 23-5).

De todas las escenas que representan los trabajos de manufactura metálica, las mejores son las que aparecen en los muros de la tumba de Rekhmira XVIII Dinastía, en Tebas. Las escenas muestran los diversos pasos en la fabricación de las puertas de un templo (Davies, 1943; Wainwright, 1944).

Recientemente se han identificado «talleres» de fabricación de objetos de metal en varios lugares del Egipto faraónico. Uno de los principales centros de manufactura de aleaciones de cobre es Qantir, antigua Piramesse, en el este del Delta (Pusch, 1990). Esta excavación ha revelado una cronología de finales de la XVIII y principios de la XIX Dinastía. Se han encontrado evidencias materiales de los procesos metalúrgicos, crisoles, moldes, escorias y herramientas utilizados en la realización del trabajo de metal.

Estos datos nos llevan a una conclusión: el cobre arsenicado y el bronce se utilizan de forma regular en Egipto desde la XVIII Dinastía. Si bien el uso del metal por el hombre se data en época calcolítica en el Próximo Oriente, donde se encontraron las primeras manifestaciones de este tipo de industria.

Manufactura de los objetos

Como todos sabemos el metal es el resultado de transformar algunos minerales por medio de procesos energéticos. Los primeros materiales utilizados fueron el oro, plata y cobre nativo, manufacturándose en frío por martilleado. Incorporando calor a este proceso observaron que las características del metal varían, aumentando su maleabilidad y disminuyendo su fragilidad, para esto basta una temperatura de 200 a 300º C. La fusión del cobre requiere de una temperatura de 1.083º C, no está claro si se consiguió antes de la reducción del mineral, que no necesitaba temperaturas tan elevadas. Se conoce con seguridad que el cobre, nativo o mineral, se fundió y se introdujo en moldes ya en el v milenio a. C., tal como aparece en Susa. Seguramente las técnicas metalúrgicas se conocerían desde el vii al vi milenio a. C. en la zona de Próximo Oriente, pero hasta el v milenio a. C. no se encuentran centros especializados en la reducción del cobre.

La fundición del cobre no requiere de una tecnología mucha más compleja que la de la cerámica. En épocas balcánicas se alcanzaban con facilidad temperaturas de 700º C y en Mesopotamia de 800º C e in-

cluso 1000º C, reduciendo así los óxidos y carbonates de cobre. Además, ya se conocía la vasija-horno que podía llegar a los 1250º C.

La obtención del metal requería de una metodología y utillaje específico, el fuego con leña al aire libre alcanza temperaturas de 600-700ºC, insuficiente para llegar al punto de fusión del cobre. Los minerales eran machados y pulverizados y se calentaban dentro una pieza cerámica, alcanzándose así temperaturas hasta los 900º C, con lo que se consiguieron las primeras coladas metálicas.

En el Código Hammurabi (1790-1750 a. C.) aparece una orden de envío al fundidor de una gran cantidad de madera verde, con ella se fabricaba carbón vegetal. Más tarde con el fuego obtenido con carbón vegetal, se elevaba a 1000º C, suficiente para un proceso de fundición, pero con la utilización del soplado, incluso se aumenta la temperatura. Las pipas de soplar, cañas con embudo de arcilla, parecen ser los instrumentos más antiguos utilizados para avivar el fuego. Los fuelles, fabricados con piel de cabra aparecen documentados a partir del Imperio Nuevo. El metal líquido se removía con varillas eliminando así el exceso de oxígeno. En las representaciones gráficas aparece también la evolución tipológica de los crisoles a lo largo del período faraónico. En un primer momento eran profundos y muy estrechos, después anchos y muy abiertos.

También existen diferentes tipos: hornos de reducción del mineral, como los hornos de Timma (Israel) que datan del Imperio Nuevo (1555-1030 a. C.) que tienen un tipo de tobera que permite elevar la temperatura hasta 1350º C gracias al aire insuflado. Y hornos de refundición del metal, de dos tipos: en el Imperio Antiguo son altos y estrechos en la parte alta; y en el Imperio Nuevo se caracterizan por ser más anchos y más bajos.

Para realizar los vaciados se necesitaban una serie de utensilios, existen representaciones egipcias de las manipulaciones de los crisoles ayudándose de unas pequeñas protecciones en los extremos de los dedos de la mano, o más tarde con la ayuda de dos ramas flexibles de madera verde. Los moldes en el Imperio Antiguo son de piedra, abiertos y monovalvos. En el

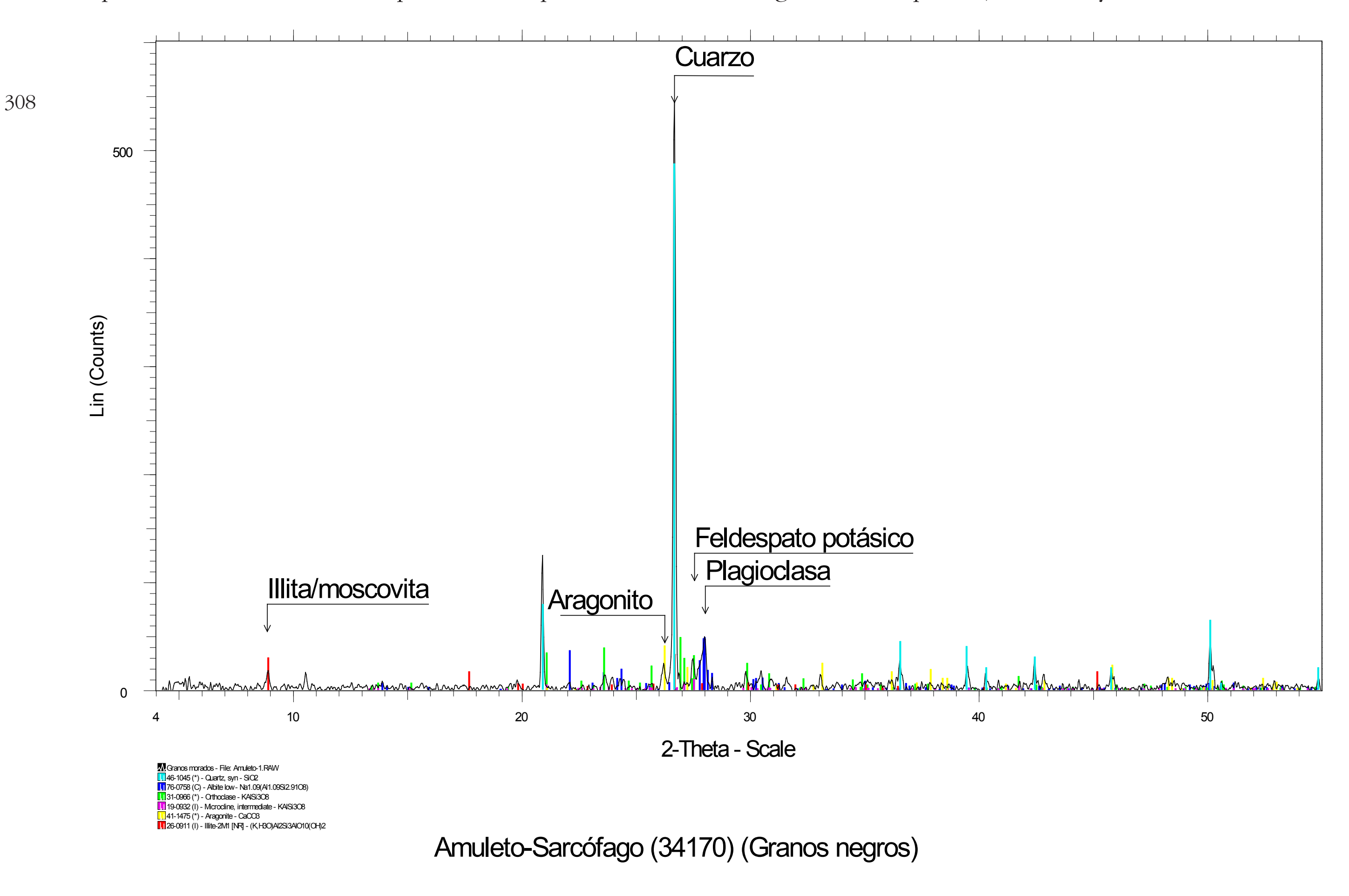


Figura 1. Difractograma de la caracterización del interior de las piezas en el núcleo de fundición.

Imperio Medio aumenta el tamaño de los objetos fundidos. Por último en el Imperio Nuevo nos muestran grandes moldes cerrados.

El proceso de manufactura más simple en el antiguo Egipto sería, el martilleado de pequeños lingotes o incluso de pequeños trozos de cobre nativo, y hacer pequeñas planchas para ser dobladas y cortadas de la forma requerida. Las cualidades necesarias para crear vasijas complejas tridimensionales a partir de una plancha y unir componentes separados con remaches y otros métodos mecánicos, se desarrollaron en la primera Dinastía (3100-2890 a. C.).

A excepción de la mayoría de las vasijas, contenedores y algunas herramientas, los objetos de aleación de cobre egipcios generalmente fueron fundidos a su forma final y después era necesario solamente limpiar y quizás añadir los detalles decorativos. Sin embargo, las armas y herramientas fundidas requerían un trabajo mecánico más intenso para endurecer los filos y ser más útiles.

Los moldes abiertos eran esculpidos en piedra, o modelados en cerámica o incluso en arena. Las formas tridimensionales, requieren moldes en varias secciones que podían desmantelarse para retirar el vaciado. Se han encontrado algunos moldes en piedra y terracota que fueron usados para hacer los modelos de cera, que se usaron en el proceso de fundido a la cera perdida, no para fundir directamente el objeto final. En tiempos predinásticos ya se fabricaban objetos tales como lingotes, hachas planas y cinceles.

Las paredes de las mastabas omiten la técnica de la cera perdida quizá por la dificultad que entrañaba representarla. Los egipcios nos han dejado muchas muestras de dicha técnica, sobre todo a partir del Imperio Nuevo en adelante.

En los procesos de fundición a la cera perdida, el modelo del objeto deseado se modela o moldea en cera o algún otro material fácil de modelar y con una baja temperatura de fusión. Se supone que no se usaba cera de abeja únicamente, esta cera sola es demasiado blanda para artículos finos o complejos, sobre todo en climas cálidos. En tiempos más recientes, se empleó una mezcla de resina-aceite o cera-resina y plomo en algunos periodos.

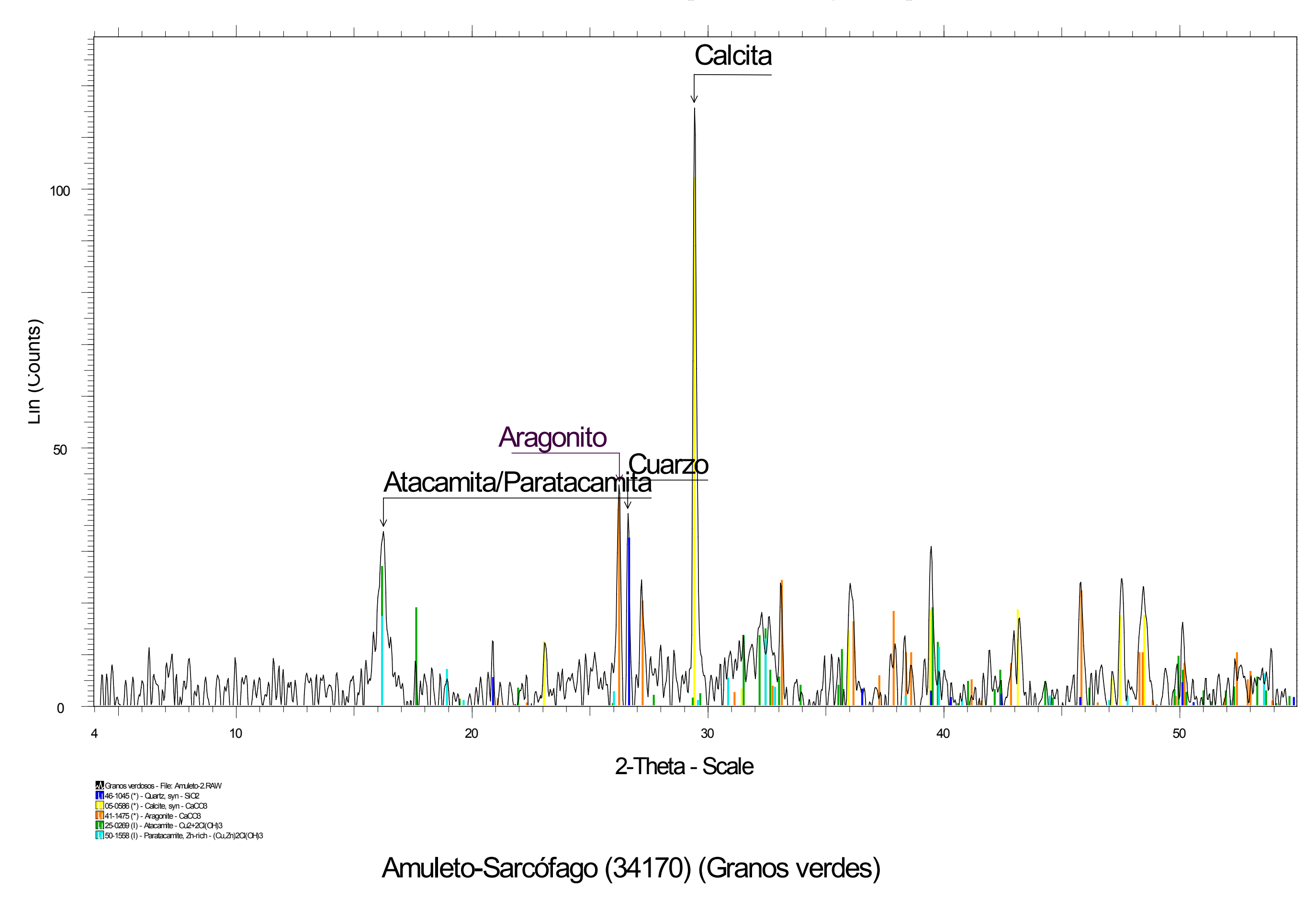


Figura 2. Difractograma caracterizando algunas zonas del mortero de sellado.

El modelo de la cera se cubría con un material de «envoltorio", generalmente arcilla con alguna materia orgánica y se perforaba un agujero abajo de la superficie externa al modelo. Cuando la arcilla se calienta la cera se quema o fluye hacia fuera y el metal fundido se puede verter dentro. Una vez enfriado y solidificado, el molde se rompe para extraer el vaciado. El objeto entonces requiere la retirada de cualquier saliente o defecto superficial. A la pieza generalmente se le da, para acabar, los detalles finales a la superficie y se pule. Se ha conservado esta capa de «envoltorio» en la estatua de aleación de cobre de Harpocrates (Williams 1919: 3-7).

Las cajas-relicario de bronce se fabricaban con este proceso de fundición a la cera perdida. El vaciado hueco se realiza moldeando cera alrededor de un núcleo central, con ello no solo se ahorra material (metal), sino que también redundaría en un menor encogimiento potencial, y por tanto, menor distorsión en el molde. El núcleo interior lo más probable es que se realizase de la misma arcilla arenosa o los materiales orgánicos que el envoltorio. Estos núcleos se volvían negros en el proceso de fundido cuando la materia orgánica, más la cera o resinas que había absorbido el núcleo, ardían. Los núcleos ennegrecidos de este tipo son típicos egipcios. Potencialmente estos núcleos se pueden datar por termoluminiscencia (Riederer, 1978) (figs. 1 y 2).

Otros materiales que componen este núcleo central son el yeso, (probablemente escayola, sugiriendo que tales materias podían también haber sido usadas para algunos «envoltorios»), el carbonato cálcico en alguna de sus formas (Riederer, 1982) (fig. 3) e incluso de madera (Schorsch, 1988). Los núcleos de las cajas-relicario se hacían intencionalmente para ser extraídos después del fundido, y así permitir la inserción de animales momificados (Jett *et al.,* 1985).



Figura 3. Detalle del objeto donde se observa el proceso de corrosión del metal que está mineralizado y capa negra producida por la combustión del núcleo.



Figura 4. Representaciones de animales en algunos amuletos-relicario.

En la parte superior de cada estuche aparece la imagen tridimensional del animal que portaba en su interior; debido al reducido tamaño de los objetos, es de suponer que los animales que están momificados en el interior tuviesen unas reducidas dimensiones, lombrices, pequeños reptiles (ofidios: serpientes y culebras, y pequeños saurios) (fig. 4). El proceso de momificación implica la pérdida del contenido líquido de los animales, y por tanto una considerable reducción del tamaño.

En la mayoría de los estuches aparecen en el plano superior, ubicadas diagonalmente, dos pequeñas anillas realizadas con una varilla metálica de sección circular; tras cortar un pequeño fragmento, se doblaba en forma semicircular en caliente y por medio de procesos de forja, se soldaba al estuche. Estas dos asas, servían para introducir un cordón y portarlas suspendidas del cuello o del cinturón (fig. 5).

La abertura que se dejaba en uno de los laterales, se cerraba con la fabricación de una plaquita metálica recortada según el tamaño y forma del hueco, en otras aparece un pequeño orificio rectangular que no ocupa todo el lateral, este orificio permitía también el acceso al interior (figs. 6a y 6b). Por estas aberturas se introducía el animal momificado. El sellado no se realizaría por medios térmicos, ya que afectaría a los restos orgánicos del interior, seguramente se adherían



Figura 5. Anillas de sujección.



Figuras 6a y 6b. Ejemplo de amuleto-relicario con el sellado intacto (izquierda), y con pérdida de mortero (derecha).

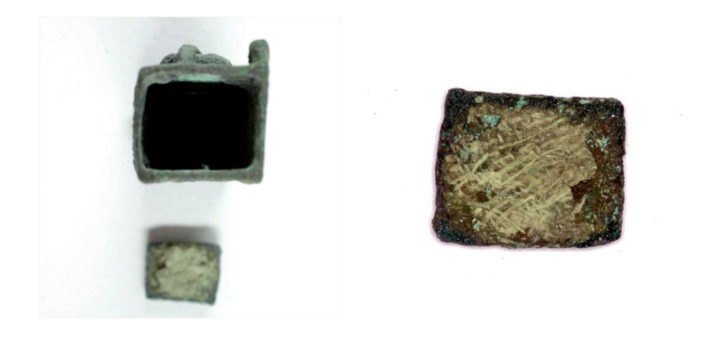
con una mezcla de resinas actualmente sustituidas por una amalgama derivada de los productos de corrosión.

La mayoría de los estuches han sido abiertos y ya no conservan las placas o sistemas de cerramiento; uno de ellos conserva la placa pero no los restos de la materia utilizada para sellar. En la colección existen dos cajas que no han sido violadas, y por lo tanto conservan sus sistemas de cerrado y sellado intactos.

Estas piezas aparecen descontextualizadas, nosabemos con toda seguridad su cronología, aunque otras similares pertenecientes a colecciones del Museo Británico de Londres han sido datadas en el periodo ptolemaico (332-30 a. C.).

Historia y descripción de los amuletos

Como ya se ha comentado anteriormente, se sabe que estas cajas contenían animales o partes de animales momificados en su interior (figs. 7a y 7b) porque se han encontrado fragmentos de estos en alguna de las



Figuras 7a y 7b. Amuleto con lámina metálica de sellado. La plaquita conserva adheridos restos de la trama del textil de lino de momificación.

piezas, y por otros estudios realizados en otras piezas similares (Jett *et al.,* 1985). Este estudio desveló que una serie de figuras de halcones de bronce contenían en su interior restos textiles y huesos (fig. 8), para lo que se utilizaron técnicas de análisis como radiografía y endoscopia. En los análisis realizados de los productos de corrosión, estas piezas, presentan los productos típicos de corrosión del bronce: carbonatos de cobre (malaquita y azurita). Se esperaba encontrar al realizar estos análisis fosfatos, al estar en contacto los huesos con el metal.

Momificación

Los antiguos egipcios no sólo momificaban cuerpos humanos sino también todo tipo de animales, desde leones y toros hasta lombrices. En algunos casos se trataba de animales de compañía, mientras que en otras ocasiones los animales se momificaban como ofrendas de alimento para el difunto. Sin embargo, la



Figura 8. Restos de huesos de suario recuperados del interior de uno de los objetos.

mayoría de los animales eran momificados por razones religiosas. Los egipcios creían que la mayoría de sus dioses y diosas eran capaces de aparecer sobre la tierra bajo la forma de un animal sagrado. Estos animales y objetos asociados fueron parte integrante de la vida terrenal y espiritual de los egipcios. Los acompañaron y protegieron en la vida y creían que también lo harían tras la muerte.

En época tardía esta práctica de portar amuletos se generaliza. Y las especies que se momificaban eran muy variadas: perros, gatos, cocodrilos, toros y vacas, carneros, babuinos, halcones, ibis, lagartijas, serpientes e, incluso, escarabajos.

Las técnicas de momificación empleadas en los ejemplares más elaborados seguían aquellas aplicadas a los cuerpos humanos, incluyendo la evisceración, deshidratación y vendado. Dichas operaciones se llevaban a cabo en un contexto ritual, acompañados por los ensalmos correspondientes. Aquellos embalsamados como ofrenda votiva recibían un tratamiento mucho más simple que suprimía la evisceración: los cuerpos eran deshidratados o simplemente eran cubiertos de resina antes de ser vendados.

Función

Se trata de un amuleto, una acción protectora. Los egipcios gustaban de llevar estos pequeños objetos que ahuyentaban a malos espíritus y maleficios. Como hemos comentado, debían de suspenderse, pues en muchas piezas se observa la colocación de dos asideros circulares, para introducir un pequeño cordel. Mediante la posesión de este objeto se pretendía evocar algún tipo de protección específica.

Todos son pequeños, de un máximo de unos 12 cm, y su cronología se concentra en torno al Reino Medio. Periodo Ptolemaico.

La cobra y las serpientes en general fueron símbolos de resurrección y de nueva vida y estaban ligadas a los mitos solares del tránsito por el cielo y el inframundo. La más importante fue sin duda, la cobra, símbolo del ureo, emblema y protector de la realeza. También fue protectora del Bajo Egipto. Se le adoraba especialmente en Buto donde se colocaban muertas, en cajas de bronce o madera trabajadas con relieves representando a la serpiente, a veces con cabeza humana con la doble corona y el ureo.

En los palacios y templos los animales fueron representados como parte sustancial de la vida diaria, como en el Ramesseum, templo funerario de Ramses II, de la Dinastía XIX, en donde vemos, en una sala importante adosada a la biblioteca, las pinturas que representan al dios Amón y a la diosa Mut y a su alrededor, en innumerables recintos, pinturas con magníficas imágenes de todos los animales vivientes adorados en Egipto. Los animales y los objetos fueron parte integrante de la vida terrenal y espiritual de los egipcios. Los protegieron en la vida y los acompañaron y protegieron en la muerte. El hombre, con ellos, formó un todo inseparable y en total concordancia y armonía con la naturaleza.

Las creencias religiosas de los egipcios estuvieron íntimamente ligadas al otro mundo, a ese mundo en donde el muerto seguía viviendo como en la tierra, con las mismas necesidades las cuales había que resolver. Por ello se les enterró con una serie de objetos materiales, además de las plegarias. Ellos creían que formaban parte de un mundo que era un organismo vivo, por lo tanto el morir no resultaba una ruptura estricta, sino simplemente una reintegración. Tanto la vida como la muerte eran parte integral del ordenamiento armonioso del universo.

Estado de conservación

Los objetos metálicos tienden a volver a su estado natural, más estable; este proceso conlleva una serie de cambios químicos y electroquímicos que en conjunto se denominan procesos de corrosión, se produciéndose cambios en su composición química y provocando un aumento de volumen.

Las piezas objeto de estudio presenta un buen estado de conservación, en su mayoría, debido tanto al proceso de fabricación, como a las condiciones ambientales tan favorables de Egipto para la conservación de piezas de bronce y otros materiales.

La caracterización de las piezas presentan en general una corrosión uniforme que se forma cuando el ataque del metal es constante y por toda la superficie del metal. Es típica de metales en estos ambientes homogéneos, en donde se forma una capa de oxidación protectora. En muchas ocasiones a este tipo de corrosión se le denominará «pátina» atribuyéndole un valor histórico-estético.

Algunos amuletos habían sido ya tratados y otros se encontraban intactos, conservando en superficie tierras amalgamadas con la corrosión. Encontramos una película externa de carbonatos básicos de cobre: malaquita $Cu_2(OH)_2CO_3$ y azurita $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$; ambos compuestos son estables y crean pátinas protectoras muy uniformes. Bajo esta primera fase de carbonatos existe una capa de óxidos: cuprita CuO directamente adherida a la superficie metálica.

El problema principal para asegurar la estabilidad de las piezas es la existencia de cloruros activos, su agresividad supone una seria amenaza para la conservación del cobre y sus aleaciones (fig. 8). Los cloruros básicos de cobre: atacamita y paratacamita $Cu_2(OH)_3Cl$, son compuestos que retienen gran cantidad de agua, por lo que ejerce una importante deformación en la superficie.

Algunas de estas piezas están fragmentadas intencionadamente para poder extraer el contenido de las cajas, pues en el siglo XVII y XIX existía un activo comercio de restos momificados que se utilizaban para fines tan variables como abonos, bases de pigmentos y medicinas.

Tratamientos

La conservación tiene por objeto la supervivencia a largo plazo de las piezas. En un principio se trataba de hacer restauraciones completas, muchas piezas han sido recortadas, soldadas y remachadas e incluso se hacían piezas a partir de varios fragmentos.

En los años cincuenta, se empieza a dar más importancia a la compresión, análisis y comparación de los objetos antes de iniciar el proceso de restauración. Pero el corpus de criterios y la deontología profesional llegada la década de los ochenta del pasado siglo, recomienda las tendencias principales: de mínima intervención y conservación preventiva.

Estas piezas metálicas suelen presentar problemas de inestabilidad debido a los productos de corrosión anteriormente comentados, y en algunos casos una intervención mínima, como sería el caso de una limpieza mecánica sin estabilizar, no asegura la estabilidad de la pieza. Valoramos por tanto la aplicación de un tratamiento químico que siempre afectará a la pieza, modificando sus propiedades (tanto químicas como físicas) y por tanto su aspecto.

Si bien dentro de la metodología de intervención en conservación y restauración, una de las primeras fases es la aplicación de técnicas analíticas, nos encontramos con el problema que plantea la composición y volumetría de las piezas y la presencia de restos orgánicos. A este respecto hemos suprimido el tradicional análisis radiográfico por dos razones esenciales: primero porque las láminas metálicas se superponen al tratarse de un paralelepípedo; segundo y más importante, porque cualquier impacto energético en los restos orgánicos, modifica irreversiblemente resultados de análisis de cronología absoluta como el C14.

Las piezas han sido tratadas de distinta forma dependiendo de las características de cada una de ellas. Las que se encontraban abiertas (es decir sin restos en su interior de animales momificados) y presentaban productos de corrosión inestables, como cloruros, se han tratado con tratamientos de desalación a base de AMT y BTA, seguidos de las fases de secado y aplicación de una barrera sintética protectora.

Se han reservado los dos amuletos que aparecen intactos sin aplicar ningún tratamiento; uno que aparecía con la tapa lateral dañada, se extrajo el interior y está en proceso de estudio.

Conclusiones

Las pequeñas cajas-amuleto de bronce con contenido orgánico, resultaban comunes para los egipcios y han llegado hasta la actualidad en ocasiones intactas, esto nos ha permitido conocer su función.

Se ha podido determinar mediante estudios arqueométricos, la composición y los sistemas de fabricación del metal, que resultan coincidentes con las tecnologías de la época.

La presencia de diferentes elementos con morfologías específicas dificulta el estudio de las mismas con métodos tradicionales, puesto que algunos análisis pueden interferir con los resultados obtenidos con otras técnicas. Se recomienda establecer una planificación previa para la aplicación de los diferentes métodos analíticos, realizando en primer lugar los estudios de cronología absoluta y relativa en los restos orgánicos, y posteriormente estudios físicos o químicos.

A pesar de tratarse de elementos comunes, la investigación en conservación sobre este tipo de pie-

zas resulta poco habitual, impidiéndonos comparar los resultados con otros tratamientos, evaluando casuísticas similares. A este respecto, incidimos en la relevancia que tiene para el área de conservación y restauración, la difusión de los resultados obtenidos.

Bibliografía

Ambers, J.; Hook, D.; Spencer, N.; Shearman, F.; La Niece, S.; Stacey R., y Cartwrigh, C. (2008): «A new look at an old cat: a technical investigation of the Gayer-Anderson cat». *The British Museum Technical Research Bulletin*, vol. 2. London.

Brier, Bob (1996): *Egyptian mummies: unraveling the secrets of an ancient art*. New York: HarperCollins.

Davies, Norman de Garis (1943): *The tomb of Reck-mire at Thebes*. New York: MMA.

Greer, Sarah E. (2009): «A comparison of the ancient metal casting materials and processes to modern metal casting materials and processes». Masters Project. Hartford, Connecticut: Rensselaer Polytechnic Institute.

Jett, P.; Sturman, S., y Weisser Drayman, T. (1985): «A study of the Egyptian bronze falcon figures in the Walters Art Gallery». S*tudies in Conservation,* vol. 30, n.º 3, pp.112-118.

Lucas, Alfed (1962): *Ancient Egyptian materials and industries*. London: Edward Arnold.

Mcnulty, Bill (2009): «*Casting ancient egyptian statues. Versión 1.1*» (en línea). June 2008- 20 April 2009. Disponible en: <http://www.rosetjau.com>. (Consulta: junio de 2011).

Mohen, Jean P. (1992): *Metalurgia prehistórica. Introducción a la paleometalurgia*. París: Masson S.A.

Ogden, Jacke (2000): «Metals». *Ancient Egyptian materials and technology*. Edición de Paul T. Nicholson e Ian Shaw. Cambridge: Cambridge University Press, pp.148-176.

Pons, Esther (1998): *Los metales en el Egipto faraónico: medios de obtención, manufactura y valor religioso*. Tesis Doctoral dirigida por Josep Padró i Parcerisa. Departamento de Prehistoria, Historia Antiga y Arqueología. Universidad de Barcelona.

Pusch, Edgar B. (1990): «Metallverarbeitende werkstätten der frühen Ramessidenzeit in Qantir-Piramesse/Nord-Ein zwischenbericht». *Ägypten und Levante: internationale zeitschrift für ägyptische archäologie und deren nachbargebeite*, n.º 1, pp. 75-113.

Riederer, Josef (1978): «Die datierung Aegyptischer bronzehohlguesse mit hilfe der thermolumineszenzanalyse». *SAK*, vol. 6, pp.163-168.
— (1982): «Die naturwissenschaftliche untersuchung der Staatlichen Sammlung Agyptischer Kunst in München». *Berliner Beiträger zur Archäometrie*, vol. 7, pp. 5-34.

Schorsch, Deborah (1988): «Technical examinations of ancient Egyptian theriomorphic hollow cast bronzes». *Conservation of ancient Egyptian materials: Preprints of a conference organized by the United Kingdom Institute for Conservation, Archaeology Section (Bristol, December 15-16th, 1988)*. Edición de Sarah C. Watkins y Carol E. Brown. London: UKIC, pp. 41-50.

Tylecote, Ronald F. (1976): *A History of metallurgy*. London: Metals Society.

Wainright, Geoff A. (1944): «Egyptian bronze making». *Antiquity*, vol. 17, pp. 96-8.

Wang, Q.; Huang H., y Shearman, F. (2009): «Bronzes from the sacred animal necropolis at Saqqara, Egypt: a study of the metals and corrosion». *The British Museum Technical Research Bulletin*, vol. 3. London: British Museum.

Weinstein, James (1974): «A fifth dynasty reference to annealing». *Journal of the American Research Center in Egypt, v*ol. 11, pp. 23-25

William, Caroline R. (1919): «A bronze figure of Horus in its original mold». *The New York Historical Society Quarterly Bulletin*, vol. 3, n.º 1, pp. 3-7.

Funcionalidad versus conservación en piezas de orfebrería destinadas al culto: el ejemplo del estudio y restauración de la cruz procesional de Tibi

Inmaculada Traver Badenes
Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Valencia
traver@ivcr.es

Resumen

Todas las obras de arte y aquellos objetos considerados bienes culturales, cuando requieren intervenciones de conservación y restauración, merecen ser tratadas con el máximo respeto y reversibilidad, y atender a las normas de la deontología de la restauración. Así pues, debe seguir los criterios del Código de Ética de la profesión y alejarse de las interpretaciones subjetivas, prevaleciendo la doble polaridad que poseen; su doble instancia estética e histórica. Y en el caso específico de las obras de orfebrería, adquieren en la mayoría de los casos una tercera instancia, la litúrgica y/o devocional, y que también debe prevalecer.

Por lo tanto, los tratamientos aplicados deben ser eficaces y permanentes. Deben, asimismo, respetar las modificaciones y avatares que forman parte de la historia de la obra, y eliminar aquellas reparaciones anteriores inadecuadas que desvirtúen su valor histórico, estético o documental. Estabilizar y consolidar aquellas partes constituyentes que afecten a la integridad de los materiales o la obra en sí, así como reintegrar todos aquellos elementos que sean necesarios para recuperar la correcta lectura de la obra, siempre de un modo discernible.

Pero sobre todo, debe respetarse y conservarse la pátina que el paso del tiempo ha originado en la obra, conservándose la superficie original de la misma, pues es fiel reflejo de su historia y del momento en la que se elaboró y como ello merece atesorarse.

Palabras clave

Plata, restauración, funcionalidad, pátina, DTPA, orfebrería.

Abstract

All the works of art and other objects considered cultural heritage, when in need of interventions in conservation and restoration, deserve to be treated with the maximum respect and reversibility, and should attend to the procedures of the deontology standards of restoration. Therefore, a criteria of the Code of Ethics of the profession must be followed to move away from subjective interpretations, prevailing the double polarity that they possess; its double aesthetic and historical instance.

And in the specific case of the works of silver/goldwork, they would acquire in most cases a third instance, the liturgical one and / or devotional, and that also must prevail.

Therefore, the treatments must be effective and permanent. They have to likewise, respect the modifications and vicissitudes that form a part of the history of the work, and eliminate those previous inadequate repairs that distort the historical, aesthetic or documentary value. To stabilize and to consolidate those constituent parts that affect the integrity of the materials or the work, as well as to restore all those elements necessary to recover the correct view of the work, always in a discernible way. But especially, the patina must be respected and remain there so the passage of time that the work underwent is kept with the original surface remaining, since it is a faithful reflection of the history of the piece and of the moment in wich it was elaborated and deserves to be hoarded.

Keywords

Silver, restoration, functionality, patina, DTPA, silverwork.

Introducción

Debido a las diversas procedencias de las obras que llegan al departamento de metales y orfebrería (museos, cofradías, colecciones privadas, iglesias…), el primer paso que se lleva a cabo, junto con los propietarios de dichas obras, es consensuar el criterio de intervención. De este modo, debemos llegar a un acuerdo de criterios que respete, tanto la ética de la profesión[1], como, en la mayoría de los casos, el uso litúrgico y devocional de las obras. Debemos tener en cuenta, que no todas aquellas piezas de orfebrería religiosa se encuentran expuestas en vitrinas de museos.

Por el contrario, las intervenciones de conservación y restauración, están destinadas a la consolidación y limpieza de dichas piezas, para que puedan volver a exponerse al culto o utilizarse en actos litúrgicos (tal es el caso de cruces procesionales, cálices, copones, custodias…). Por lo tanto, debemos llegar a un acuerdo, atendiendo a las necesidades de la obra y su finalidad, donde la elección de los materiales a emplear, sus características, reversibilidad y durabilidad, jugarán un papel fundamental.

Procesos de restauración

Estudios previos

Antes de realizar algún tipo de tratamiento se realizan los estudios previos, con el fin de determinar exactamente el verdadero estado de conservación en el que se encuentran las obras. Así pues, se aplican diversos estudios, tanto del campo de los ensayos no destructivos[2], como destructivos. Se opta siempre principalmente por la aplicación de los no destructivos, pues no implican una toma de muestras y nos ofrecen, de un modo muy rápido, unos resultados igualmente satisfactorios para la determinación del estado de la pieza. Después de haber obtenido los resultados de dichos análisis, se propone una intervención que planificará la metodología a seguir.

Es muy importante la aplicación de estos sistemas de análisis antes de tomar una determinación, ya que según el tipo de aleación metálica, el resto de materiales que constituyen la obra, y su estabilidad, se establecerán los tratamientos más adecuados según la obra.

---

[1] Para ello nos remitimos a la Primera Parte sobre los Principios Generales para la aplicación del código ético y que se encuentra dentro de las directrices profesionales de E.C.C.O., aprobadas por Asamblea General en Bruselas, el uno de marzo de 2002.

[2] Van Grieken, y Janssens, 2004: *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*. P. 15.



Figura 1. Estado inicial de la cruz procesional de Tibi. Fotografía: Pacual-Mercé.



Figura 2. Detalle de las alteraciones de la cruz. Fotografía: Pascual Mercé.

En el caso concreto de la cruz procesional de Tibi (Alicante), estos son los estudios aplicados que dieron una visión más completa del estado inicial de las estructuras y los materiales: la toma, tanto inicial como final, de fotografía aplicada de alta calidad ofrece una visión exacta del estado de la obra antes y después de la aplicación de los tratamientos (figs. 1 y 2).

Estas fotografías también se emplean en la elaboración de croquis de daños que generan un mapa de patologías (fig. 3) muy claro de visualizar, y sobre todo, constatan dichas alteraciones posteriormente al tratamiento de restauración.

La primera prueba aplicada a la cruz procesional, fue la toma de rayos X (fig. 4). Aplicando la radiografía, pudimos apreciar tanto las capas internas, como la diversidad de materiales y modos de ejecución de la obra. Es decir, sin necesidad de desmontaje, pudimos estudiar los sistemas de anclaje de las estructuras, como las pestañas y clavos que sujetaban las placas de plata (fig. 5) y, por lo tanto, establecer el orden de desmontaje a seguir sin deteriorar ninguna de las piezas.

En nuestro caso, se aplicó una frecuencia comprendida entre los 89-112 kV[3], en un sistema de radiografía digital, obteniendo imágenes colimadas de gran detalle que posteriormente fueron unidas digitalmente en un procesador de imágen.

A través de los resultados de la termografía podemos detectar diferentes materiales cuando éstos parecen aparentemente homogéneos, tales como soldaduras o distintas densidades del metal (fig. 6). Cuando se trata de piezas de plata su conductividad térmica es una de las más elevadas entre los metales, indicando así que la plata es uno de los metales con mejor conducción del calor. Al observar, por tanto, las imágenes termográficas, se perciben determinadas zonas con una gran diferencia térmica.

Estas coinciden con las soldaduras ejecutadas con posterioridad a la creación de la cruz, siendo soldaduras realizadas con plomo que presenta unos valores mucho más bajos de conductividad térmica que la plata. Además, coincide con zonas con gran acumulación de suciedad ambiental, que puede favorecer esa diferencia térmica con respecto a las zonas más limpias.

Cuando el acceso a las estructuras internas resulta complicado o imposible de conocer desde el exte-

[3] LANG, MIDDLETON, 2005: 12-14. *Radiography of cultural material*.

rior de las piezas, se recurre a la videoendoscopía. El sistema consiste en la introducción, a través de los orificios presentes en las obras, de una cámara de sonda flexible con volcado de imagen digital que visualizamos en tiempo real en un monitor, que a la vez nos permite grabar o almacenar fotografías. Esto nos permite la obtención inmediata de las imágenes del interior de las mismas, observando en qué modo están ensambladas las piezas.

Finalmente y debido a las circunstancias de la obra, en este caso, se digitalizó en 3D (fig. 7). Para nuestro estudio, la aplicación de la digitalización 3D, ofrece la posibilidad, a través del examen comparativo, de determinar atribuciones y autorías.

Es decir, mediante la comparación de las diferentes morfologías de superficie obtenidas a través de la digitalización, se establecerían patrones de la técnica aplicada por el orfebre.

Su manera de trabajar, las herramientas y las huellas que proporcionan en la superficie, únicas en su praxis, nos sirven como testimonio. Esta aplicación puede resultar de vital importancia en un futuro, ya que cabría la posibilidad de digitalizar las superficies de obras similares a la que nos atañe, que estuvieran atribuidas, y a través de la comparación, extraer conclusiones sobre las autorías. También ofrece la posibilidad de reproducir réplicas que estarían destinadas al culto para aquellas piezas de gran valor.

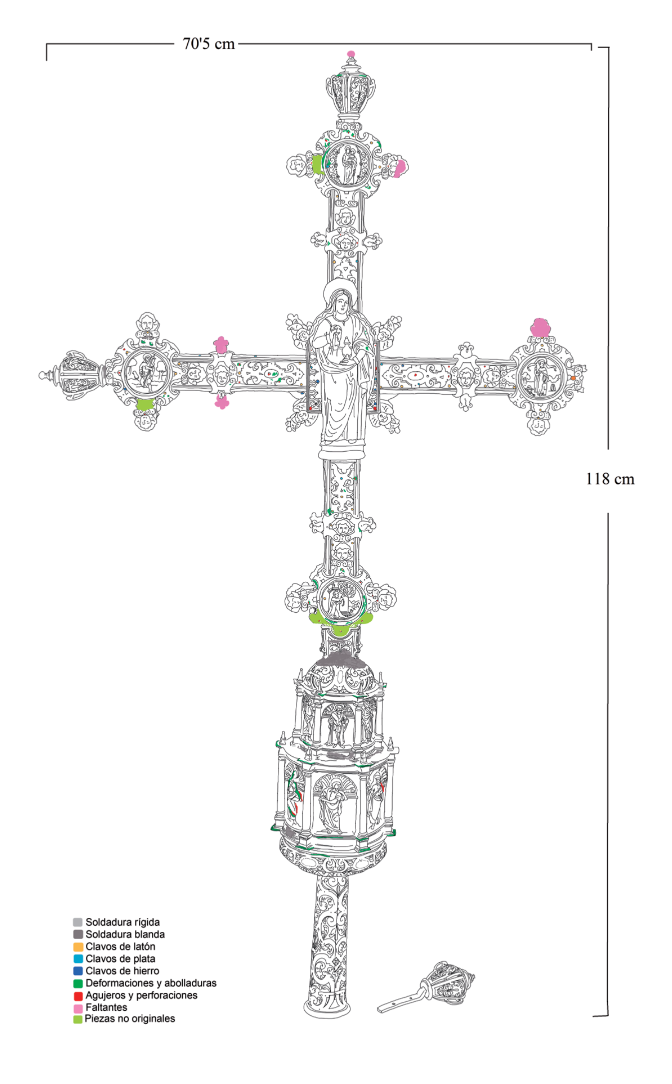


Figura 3. Croquis de daños del anverso de la cruz. Imagen: Inma Traver.

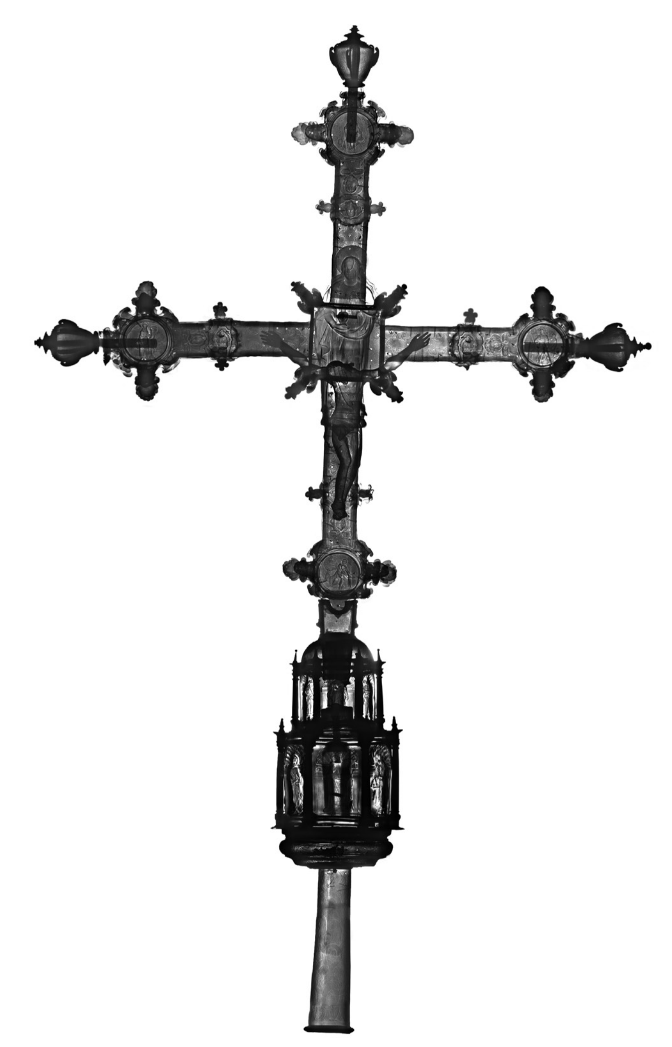


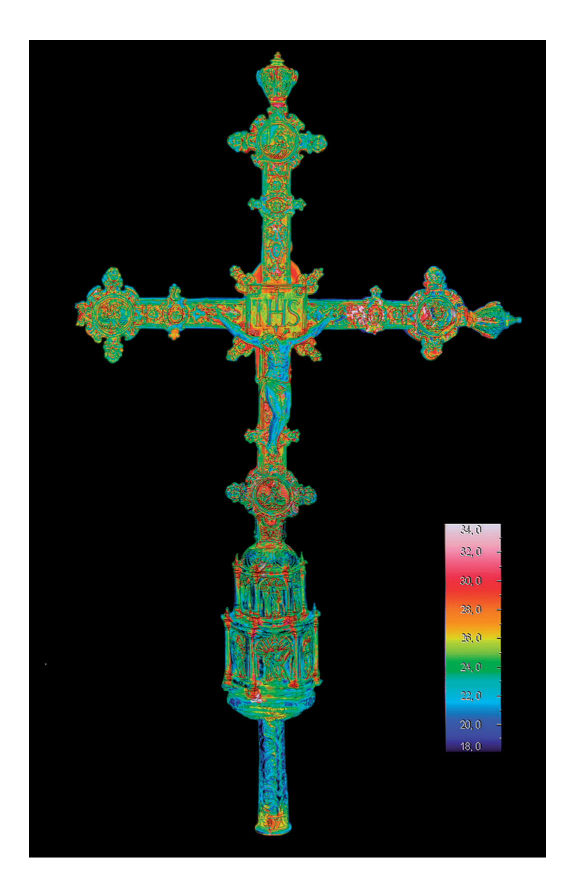
Figura 4. Imagen radiográfica. Imagen: Juan Pérez.



Figura 5. Estudio de las estructuras a través de la imagen radiográfica. Imagen: Juan Pérez.

Para la caracterización del material empleado, la ley de la plata constituyente y el estado en el que se encuentra, se aplica la microscopia electrónica de barrido acoplada con un sistema de microanálisis de rayos X (MEB-EDX)[4], que en la actualidad representa una de las herramientas que mejor responden a las necesidades en el campo del diagnóstico de los distintos elementos metálicos. Asimismo, también se obtienen resultados a través de la microscopía estereoscópica, la microscopía óptica (MO) y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En este caso, dichos resultados, determinaban que las soldaduras estaban realizadas con una aleación de estaño con un bajo contenido de plomo, cobre y silicio. Lo que nos indicaba que se trata de soldaduras de muy reciente factura. En cuanto a la plata correspondiente a la lámina lateral que cubre el alma de madera de la cruz, presenta una aleación de un 10% de cobre respecto a la plata (fig. 8), y el resto de piezas presentan una aleación de un 2,5 % de cobre respecto a la plata,

[4] Permite realizar análisis cualitativos de cualquier sustancia cristalina. Es válido para el análisis de sales contaminantes, productos de corrosión y aleaciones metálicas entre otros.



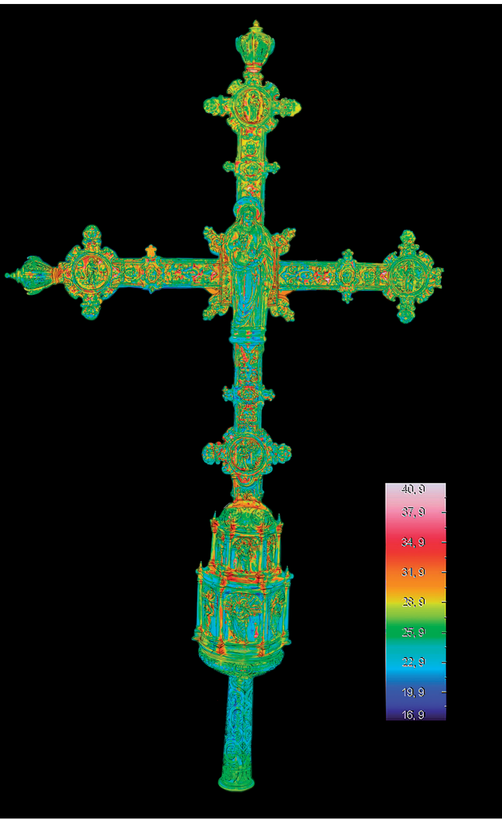


Figura 6. Imagen termográfica del anverso y el reverso. Podemos observar en color rojo, la zona correspondiente a las soldaduras de plomo y estaño. Imagen: Juan Pérez.

Figura 7. Imagen del proceso de digitalización. Imagen: Juan Pérez.

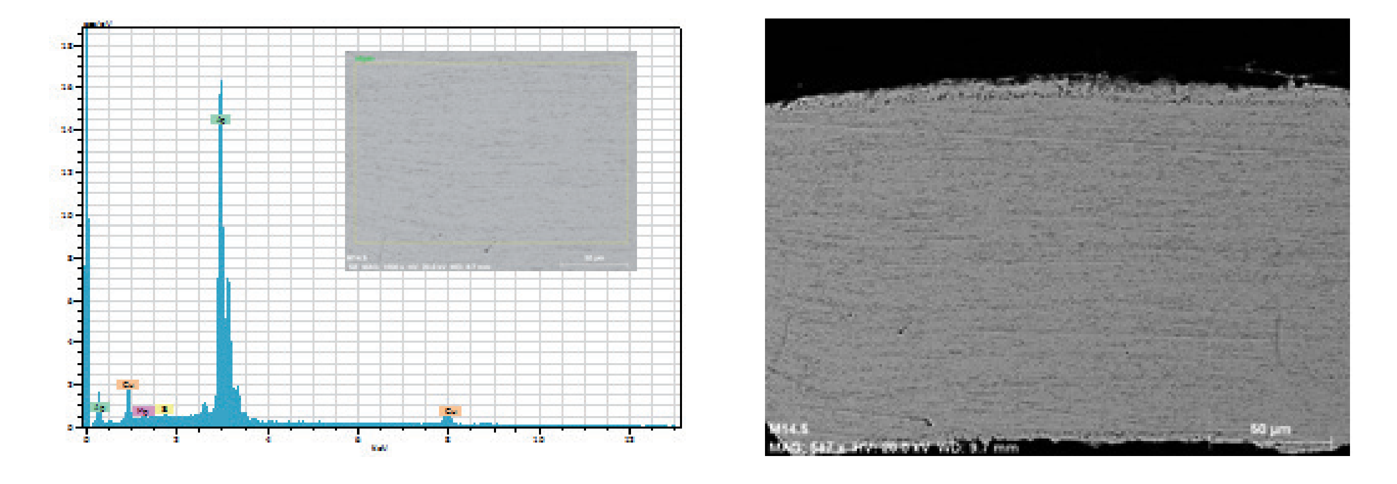


Figura 8. Espectro EDX de la lámina metálica e imagen SEM en modalidad de electrones retrodispersados de la muestra. Imagen: Livio Ferrazza.

a excepción del astil y la manzana, que presentan un 8,5 % de cobre.

Es curioso comprobar cómo aquellas piezas, sobre todo los remates en forma de angelito, que parecen ser añadidos por reparaciones de otra época, presentan respecto a la plata, un 30% aproximadamente de cobre y un espesor medio de 300µm. Además, las superficies presentaban un plateado con un espesor medio de 5-10µm (fig. 9), realizado con una aleación respecto a la plata, de un 2,5% aproximadamente de cobre. Todo el replateado está presente en toda la superficie de las piezas correspondientes al árbol de la cruz, y no es patente en el astil y la manzana, lo que nos indicaría que debido a una antigua intervención, en la que se habrían repuesto faltantes, soldados en plata (que no en plomo o estaño), se le habría conferido a la pieza un plateado en toda la superficie, a fin de homogeneizar las distintas piezas y las zonas con soldadura rígida. En el caso del astil y la manzana, que se encontraban en peor estado de conservación, no indicaban ninguna intervención antigua efectuada en plata, sino solamente las soldaduras blandas, por lo que los análisis demuestran que en estas partes no se le había realizado este replateado. Con todo ello, toda la superficie presentaba fenómenos de sulfatación y cloruración de la plata, confiriéndole un aspecto ennegrecido y empañado.

Valoración de los procesos de limpieza de las superfícies de plata

En las intervenciones cotidianas de orfebrería y en concreto en la pieza que nos ocupa en este trabajo, resulta de suma importancia valorar la fase de la eliminación de sulfataciones en la plata y los materiales que se utilizarán en este proceso. Para ello se ha realizado un breve ensayo destinado a valorar de una manera más objetiva este proceso de restauración. Se han tomado como partida dos materiales para la limpieza, siendo uno de ellos específico de restauración, el más aconsejado para la limpieza de plata, cobre y sus aleaciones; y otro, de carácter comercial, utilizado por los orfebres, joyeros y artesanos. a fin de comparar sus efectos, ventajas y desventajas.

De este modo, y aunque no se trata de un estudio profundo y comparado sobre diversos materiales que existen en el mercado, nos resultará de gran utilidad para comprobar la efectividad de dichos tratamientos.



Figura 9. Ilmagen MO 20× de la sección transversal de la muestra. Se observa el núcleo metálico de plata y el replateado posterior superficial. Imagen: Livio Ferrazza.

Breve ensayo para verificar la efectividad de los productos de limpieza en la eliminación de sulfataciones

Objetivo del ensayo

El objetivo general que nos lleva a realizar este ensayo es saber si alguno de los productos destinados a la eliminación de las capas de sulfataciones, producidas por acción de los agentes atmosféricos sobre la plata, puede atacar o alterar la superficie de ésta. Por tanto se ha diseñado un ensayo destinado a valorar una serie de aspectos concretos que debemos conocer, como es:

1. Si el producto empleado en la limpieza causa algún tipo de deterioro a la superficie del metal.
2. Si sobre la superficie del metal quedan restos del producto empleado.

Diseño del ensayo

Para realizar este ensayo se han utilizado unas láminas de plata pura previamente analizadas con microscopio electrónico de barrido (SEM), efectuándose un microanálisis de la superficie y unas tomas fotográficas a partir de electrones retrodispersados. Estos datos van ha ser necesarios para tener referencias y poder compararlas con las que se obtengan, cuando una vez aplicados los productos de limpieza sobre

ellas sean de nuevo analizadas. Además, se aplicarán, tanto previa como posteriormente, tomas colorimétricas a fin de obtener patrones con los que comparar las tomas muestra que se registren tras la limpieza.

Metodología

Se han tomado dos láminas de plata, cortándose en tres fragmentos proporcionales de cada una de ellas, y así tener tres probetas test de los dos productos elegidos para el ensayo. Uno es el DTPA[5] y el otro es el Picklane[6].

En cada uno de los fragmentos se han realizado unas marcas incisas formando un cuadrado y así tener la referencia de donde se realiza tanto el microanálisis de la superficie junto con las fotos del SEM, como las tomas colorimétricas.

Una vez realizada la primera documentación de patrones iniciales se procedió a realizar la limpieza de la superficie de los fragmentos (tres por producto, para la estadística y los datos de media). El producto fue aplicado mediante hisopo de algodón y eliminado de la misma manera.

Resultados

Los resultados obtenidos nos indican que el DTPA efectúa una eliminación de la sulfatación de un modo más superficial o menos agresivo que la efectuada con el producto Picklane, más profunda y rápida. También, apreciamos en todas las probetas donde se han aplicado los dos productos, una variación colorimétrica entre el patrón inicial y la muestra medida después del proceso de limpieza.

En ambos casos se han apreciado acumulaciones de elementos de suciedad en las hendiduras incisas de referencia. Como una migración de las zonas centrales de la superficie de los fragmentos a la periferia de éstos por efecto del frotado de hisopo.

Conclusiones

Podríamos concluir diciendo que el DTPA es un producto más inocuo para los sulfuros que el Picklane, de acción más enérgica y rápida. En realidad en ninguno de ellos se aprecian lesiones en la superficie de los fragmentos de plata ni restos de éste o de alguno de sus componentes, sobre la superficie. De este modo, el uso del Picklane o similares, no conserva ningún resto de pátina, dejando una superficie descarnada y, por lo tanto, no apto para la restauración de piezas históricas.

Por el contrario, el DTPA, puesto que se trata de un agente quelante, aunque también está basado en un ácido orgánico, se trata de un ácido débil capaz de formar enlaces con los iones metálicos. Una vez disuelto en agua desmineralizada y desionizada, es capaz de formar enlaces estableciendo complejos con los iones metálicos. Una vez la acción secuestrante está completa, el agente no participa más en ninguna acción química, volviéndose estable y el ataque de su ácido, muy débil. Al ajustar el pH de las soluciones, podemos refinar y optimizar su eficacia. Mediante la adición de un tensioactivo no iónico[7] de pH básico, podremos lograr pH neutros, a la par que eliminamos los problemas de tensión superficial, facilitando además la limpieza.

Los restos de material encontrado en las incisiones puede deberse a un fenómeno de arrastre por el método empleado en la limpieza para el ensayo. Esto mismo puede darse en piezas reales, por lo que es importante que el método de aplicación empleado más idóneo sea la inmersión de la pieza, descartando solo la aplicación a hisopo para tratamientos puntuales, o en aquellas piezas en las que aparezcan policromías o resulte dificultosa o peligrosa la inmersión. Otra aplicación posible sería a través de la elaboración de geles de metilcelulosa, pero que también ofrece resultados de limpieza irregulares en comparación a las inmersiones.

Procesos de intervención

La primera tarea que se realiza una vez se estudian los anclajes mediante los END y se detectan todas las

[5] Ácido dietilentriaminopentaacético, sal sódica ($C_{14}H_{18}N_3Na_5O_{10}$). Agente quelante utilizado en la restauración científica de metales. Se ha elegido el DTPA respecto al EDTA puesto que el primero genera más enlaces con los iones metálicos que el EDTA.

[6] El Picklane es un producto comercial que se suministra a profesionales del sector de la joyería y de la orfebrería. Compuesto por una mezcla imprecisa de ácidos orgánicos, tensioactivos y otros aditivos. Existe bajo otros nombres comerciales pero con similar composición.

[7] Del tipo Triton x 100. $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$. Emulsionante estable a medios ácidos y alcalinos.

patologías, es desmontar las obras. Esta tarea es una de las más costosas y delicadas de todos los procesos de intervención, puesto que no debe alterarse en ninguna medida el material constituyente. Seguir el orden correcto en el momento de retirar las piezas mediante un sistema de numeración y siglado, será decisivo para la conservación de la obra, así como para el control de las múltiples piezas que puedan generarse de dicho proceso (fig. 10).

A continuación se eliminan las intervenciones anteriores inadecuadas. Estos procesos se basan principalmente en la adecuación de las soldaduras de plomo y estaño, ya que, en la mayoría de los casos, como el que nos atañe, cubren parte de la superficie de la plata innecesariamente (fig. 11). En ocasiones, no se eliminan completamente ya que esto supondría una intervención demasiado drástica y que podría afectar a la integridad de las obras, sino que se respeta la soldadura necesaria para mantener unidas las partes fragmentadas y solo se eliminan los excesos de estaño que alteran la superficie y no contribuyen a su estabilidad, evitando así, volver a soldar la pieza.

Con el apoyo de los resultados de los estudios previos aplicados, se determina el mejor sistema de anclaje para la puesta en valor y uso de la pieza, en todos aquellos casos en los que se encuentre tan deteriorada que deba ser sustituida en situaciones excepcionales. En el caso concreto de la cruz procesional de Tibi, la estructura interna del árbol se encontraba muy deteriorada impidiendo su uso devocional, y que, para recuperarlo, debía de estudiarse si consolidar la estructura que llevaba, que no era original, o sustituirla por otra nueva. Dicha estructura, había sido incorporada durante una intervención muy tosca realizada en los años cuarenta, y que sustituía la estructura original del siglo xvi. Se encontraba en muy mal estado (fig. 12), presentando grietas por las zonas de las vetas de la madera, fisuras, pérdidas y un excesivo número de perforaciones debido a las diversas ocasiones en las que había sido desmontada. La utilización de tornillos y clavos de hierro habían ocasionado por los depósitos de herrumbre, oxidaciones en la zona de los extremos de la cruz, provocando el debilitamiento de la madera y el desprendimiento de las partes más salientes. Así pues, a pesar de la controversia que implican este tipo de intervenciones, y atendiendo a la refuncionalidad de la obra, se optó por elaborar una nueva estructura, ensamblada a media madera, a imagen y semejanza de la que presentaba.



Figura 10. Proceso de desmontaje. Fotografía: Inma Traver.



Figura 11. Detalle del exceso de soldadura de plomo sobre la superficie original. Fotografía: Inma Traver.



Figura 12. Detalle del mal estado de conservación de la estructura de madera no original. Fotografía: Inma Traver.

Esta decisión fue tomada debido al mal estado de conservación de dicha estructura, que imposibilitaba volver a montar las piezas sobre ésta, ya que la hubiera debilitado más. La nueva estructura se elaboró con madera de haya envejecida, tratada contra el ataque de insectos xilófagos y encerada, otorgándole una superficie hidrófuga que evitara absorber humedad perjudicial para la obra. Los bordes fueron redondeados para evitar que se dañara la lámina de plata que la envuelve lateralmente, y se respetaron, en las zonas de ensamblaje de las piezas de madera, unos milímetros que permitieran la contracción y dilatación de la madera, sin que éstos afectasen mediante deformaciones a la cruz. Finalmente, se marcó con una «R» mayúscula (Reposición) y la fecha de elaboración a fin de discernirla en intervenciones futuras.En cuanto a todas aquellas piezas elaboradas en plata, se sometieron primeramente a un proceso de limpieza físico-mecánica, mediante brochas suaves y etanol.

Con este proceso se eliminaron los depósitos de suciedad superficial, polvo y hollín. A continuación se procedió con la limpieza química, aplicando baños de corta duración de agentes quelantes de metales al 10% y tensioactivos no iónicos en una solución acuosa (fig. 13). Según lo convenido por los resultados de los análisis.

Con este tratamiento se eliminaron los cloruros y los sulfuros de la plata, devolviéndole el aspecto plateado y brillante. Hay que hacer hincapié en este punto, ya que es muy importante en estos tratamientos, no eliminar completamente la pátina de la plata, ya que supone una capa estable de protección frente a los agentes externos y no es dañina. Por lo tanto, debe respetarse una capa mínima de pátina que además ayuda a resaltar los claroscuros del trabajo del cincelado y burilado, embelleciendo el resultado final de la pieza. Posteriormente, los tratamientos químicos son neutralizados a través de baños de agua desionizada.



Figura 13. Proceso de limpieza química mediante baños de DTPA de las placas metálicas de plata, correspondientes a los laterales de la cruz. Fotografía: Inma Traver.



Figura 14. Estado final de la cruz. Fotografía: Pascual Mercé.

Para evitar condensaciones y residuos de humedad en las obras, que serían dañinos tanto para la plata como para las estructuras de madera o hierro una vez montadas, todas las piezas de plata se sometieron a secado a través de chorro de aire caliente, en una estufa a 60º C durante una hora de exposición.

Después se eliminan mecánicamente las deformaciones presentes en las piezas más salientes en el caso de que se requiera dicho tratamiento y se consolidan y refuerzan las roturas, grietas y perforaciones. Estas intervenciones se realizan desde el reverso de las piezas mediante soldadura en frío en las roturas y

velo de fibra de vidrio con una resina bicomponente en las fisuras. Sólo se recurrirá a la micro soldadura de plata cuando sea estrictamente necesario.

Finalmente las piezas de plata, a fin de evitar un futuro oscurecimiento, se protegen mediante una fina capa de resina acrílica completamente reversible y se montan sobre las estructura de madera o atendiendo a su anclaje original. Se utilizan los mismos clavos de plata originales que presentan las obras, restituyendo solamente aquellos completamente imprescindibles para su estabilidad.

En este caso, la estructura interna de la manzana, constituida por elementos de hierro y madera, fue restaurada y conservada para sustentar la cruz con la vara. De este modo, se devolvió la integridad y concepto original a la obra, pudiéndose procesionar de nuevo sin haber perdido ni alterado ninguno de sus aspectos estéticos o históricos (fig. 14).

La orfebrería debe recuperarse con todo su esplendor, a través del restauro científico[8], sin alterar su superficie, pues nos lega la historia de su pasado, de sus avatares y del momento en el que fue creada. Por ello, debemos tratar e intervenir las piezas de orfebrería respetando, no solo su valor crematístico, sino también su significado devocional.

Agradecimientos

A Carmen Pérez García, directora gerente del IVC+R, Juan Pérez Miralles, coordinador del área de Investigación Aplicada, Livio Ferrazza, químico del laboratorio de materiales del IVC+R, Llanos Flores Madrona, restauradora del Departamento. de Metales y Orfebrería del IVC+R y Marc Voisot, responsable del Departamento. de Relojes y Artes Mecánicas del IVC+R.

[8] Teoría de la restauración propuesta por Gustavo Giovannoni. Se encuentra explicada dentro de la Carta de Atenas (1931), internacional que ha servido de punto de partida de los nuevos conceptos sobre la restauración. Giovannoni propone una forma de restauración basada en los ámbitos científicos para aplicar procedimientos técnicos así como la selección y aplicación de materiales.

Bibliografía

Alcántara Hewitt, Rebeca (1997): *Un análisis crítico de la teoría de la restauración de Cesare Brandi*. Tesis de licenciatura. México: Escuela Nacional de Conservación, restauración y museografía. Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Alemany-Dessaint, Véronique (1988): *Orfèvrerie française. Suivi d'une étude sur l'orfèvrerie d'étain par Philippe Boucaud*. Paris: Éditions de l'Illustration Baschet & Cie.

Arphe y Villafañe, Juan de (1763): *De varia conmensuración para la escultura y la arquitectura*. Libro cuarto, capítulo III: piezas de Iglesia. Título II: piezas de procesión. Madrid: Plácido Barco López, pp. 277.

Artioli, Gilberto (2010): *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford : Oxford University Press.

Baldini, Ubaldo (1981): *Teoría de la restauración*, vol. 2. Florencia, Italia: Nerea/Nardini.

Barrón García, Aurelio A. (1998): *La época dorada de la platería burgalesa 1400-1600*. Burgos-Valladolid: Excma. Diputación Provincial de Burgos, Junta de Castilla y León.

Catalá Gorgues, Miguel Ángel (1982): Orfebrería y sedas valencianas. Valencia: Excmo. Ayuntamiento de Valencia.

Chaptal, Jean Antoine (1816): *Química aplicada a las artes*, tomo Primero. Barcelona: Brusi.

Chesnel, Adolphe (1858): *Dictionnaire de technologie, étimologie et definition des termes employés dans les arts et métiers*. Tome second. Paris: J.P. Migne.

Cots Morató, Francisco de Paula (2005): *Los plateros valencianos en la Edad Moderna. Siglos xvi-xix*. Valencia: Universitat de Valencia, Servei de Publicacions.

Dalmases, Nuria de (1992): *Orfebrería catalana medieval: Barcelona 1300-1500, aproximación al estudio*, vol. 1. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans.

D'ARCET, Jean Pierre Joseph (1918): *Mémoire sur l'art de dorer le bronze*. París: Imprimerie de Mme. Veuve Agasse.

DUMAS, Jean-Baptiste (1848): *Traité de chimie appliquée aux arts*. Liége: Félix Oudart.

GÓMEZ GONZÁLEZ, María Luisa (2004): *La restauración: examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Cátedra.

GONZÁLEZ ALONSO-MARTÍNEZ, Enriqueta (1997): *Tratado del dorado, plateado y su policromía: tecnología, conservación y restauración*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Conservación y restauración de Bienes Culturales.

LANG, J., y MIDDLETON, A. (2005): *Radiography of cultural material*. London: Butterworth-Heinemann, pp. 12-14.

LÓPEZ-YARTO ELIZALDE, Amelia (1998): *La orfebrería en el siglo XVI en la provincia de Cuenca*. Cuenca: Diputación de Cuenca.

MATTEINI, M., y MOLES, A. (2001): *Ciencia y restauración*. Madrid: Nerea.

NAVARRO PÉREZ M. P., y JIMÉNEZ VILLARINO, M. (2008): *El relicario de santa Lucia: restauración, análisis y estudio histórico-artístico*. Madrid: Ministerio de Cultura.

O'CONNOR, S., y BROOKS, M. (2007): *X-radiography of textiles, dress and related objects*. Oxford and Burlington: Butterworth-Heinemann.

O'CONNOR, S., y MAHER, J. (2001): «The digitization of X-radiographs for dissemination, archiving and improved image interpretation». *The Conservator*, vol. 25, pp. 3-15.

STUART, Barbara H. (2007): *Analytical techniques in materials conservation*. 1 ed. New York: John Wiley& Sons INC.

THEILE, Johanna M. (2004): «Análisis, conservación y restauración de platería colonial Chilena». *Primer Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales (Santiago de Chile, 2 - 6 de abril de 2001)*. Edición de Johanna M. Theile, Ian D. Macleod, y Christian Degrygny. Welshpool, Western Australia: Western Australian Museum.

VAL BELLEGEM, M.; RÖHRS, S., y MCLEOD, B. (2008): «A spanish medieval altar 'set': new investigation and assessment of its date and manufacture». *Technical Research Bulletin,* vol. 2. London: British Museum.

VAN GRIEKEN, R., y JANSSENS, K. (2004): *Cultural heritage conservation and environment impact assessment by non-destructive techniques and microanalysis*. London: Taylor & Francis, pp.15.

Estudio de la corrosión del hierro tratado con recubrimientos de polímeros clorados

Mauricio Benjamín Jiménez Ramírez
Facultad del Hábitat, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México
mauricio.jimenez@uaslp.mx

Juana María Miranda Vidales
Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México

Resumen

Debido a sus notables propiedades de resistencia a la humedad, durante algunos años se evaluó la posibilidad de usar polímeros clorados como alternativa para la protección de objetos de metal expuestos al aire libre. Este es el caso de lo 16 faroles del Teatro Juárez de Guanajuato, obras de fundición de hierro gris del siglo XIX elaboradas por J. L. Mott en EE UU, para iluminar el acceso principal al teatro. A principios de la década de 1980 se les aplicó un barniz transparente de hule clorado con la intención de protegerlos, pero en la actualidad se puede observar corrosión por picado bajo la capa de recubrimiento. Mediante el registro microfotográfico del estado de las farolas que aún conservan el recubrimiento de hule clorado y su comparación con dos farolas intervenidas en 2007 a las que se les eliminó el recubrimiento clorado para aplicar un recubrimiento epoxi de alquitrán de hulla, se evaluarán las posibles causas del deterioro observado en los faroles con recubrimiento clorado.

Debido a que el recubrimiento de epoxi se observa en mejor estado, la evidencia apunta a que el recubrimiento de hule transparente, con deficiencias en su formulación, está relacionado con la corrosión observada en los faroles. A partir de la hipótesis de que es el propio hule clorado el que está causando este daño, se plantea el estudio de sus efectos por medio de modelos análogos en hierro gris con el mismo tipo de recubrimiento, que serán sometidos a intemperismo en laboratorio con agua de lluvia, para evaluar el comportamiento electroquímico de las muestras mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

Palabras clave

Corrosión, recubrimientos clorados, fundición gris, mobiliario urbano.

Abstract

The chlorinate polymers was often used because it resistance to humidity, for that reason is also evaluated their use as anti-corrosive layer over cultural metal artifacts expose to outsides. That is the case of a 16 streetlights in the main door of the Teatro Juárez in Guanajuato city, made in gray cast iron in the late XIXth century in the northamerican factory JL Mott. In the early 1980's they was restored and receive a protective layer of chlorinated rubber as a translucent cover. Now is possible to see a pitting corrosion inside of the chlorinated coating. With a microphotographic record of the surface of the streetlights covered by chlorinated rubber and the comparative observation of the streetlights restored in 2007 without a chlorinated rubber and protected with a epoxy coaltar coating, we made a evaluation about the causes of the corrosion phenomena in this case.

The epoxy shows a better performance as protective coating even change the looking of the metallic surface, despite the rubber varnish show more corrosion effects and probably it deficient formulation is related with the corrosion phenomena. We want to contrast the influence of the coating as the main cause of the corrosion, in the near future, with a laboratory model of cast iron with the same kind of coating and electrochemical impedance spectroscopy to measure the corrosion behavior in a rain water medium.

Keywords

Corrosion, chlorinated coatings, gray casting, street furniture.

Introducción

En la temporada de lluvias del año 2007, las autoridades encargadas del cuidado del Teatro Juárez de la ciudad de Guanajuato en el estado del mismo nombre en México, se comenzaron a preocupar por el riesgo que una de las farolas del ingreso principal pudiera colapsar con el consiguiente daño al patrimonio y a los transeúntes que acostumbran este lugar como punto de reunión. Por estos motivos se decidió hacer una intervención emergente para evitar que el fanal central, que presentaba un importante desplome, pudiera caer. A raíz de esta intervención se hizo patente las deficiencias en la conservación de todo el conjunto, que llevaron a plantear la intervención integral de todo el conjunto de 16 piezas.

Los faroles del teatro salieron de las fundiciones de J. L. Mott en EE UU a finales del siglo XIX y se colocaron para engalanar la entrada principal del Teatro Juárez en su inauguración realizada en 1903. Desde entonces sufrieron diversas alteraciones, además de deficiencias que probablemente vienen desde su montaje original, ya que en fotografías de la década de 1920 uno de los faroles ya aparecía con un importante ladeo. Al ser obras de hierro colado, estas sufrieron diferentes procesos de corrosión, por lo que en 1981 se emprendió su restauración como parte de la restauración completa del pórtico del recinto. En ese momento se decidió proteger el metal de los faroles con un material que tuviera una probada resistencia a la humedad contemplando que este era el problema que más afectaba a la corrosión de la estructura. Por ello se decidió usar un recubrimiento de hule clorado, al ser un material ya usado en recubrimientos anticorrosivos y con una excelente resistencia al agua, por lo que era usado como recubrimiento en depósitos de agua y piscinas. Veinte años después, parece que esta decisión no fue la más acertada y es por ello que se ha comenzado a dar seguimiento y entender el comportamiento de este recubrimiento para dar más argumentos a una intervención integral del conjunto de luminarias.

En la actualidad, se han intervenido tres de los faroles en parte por el temor a un colapso de los fanales, pero el resto aún conserva el recubrimiento clorado, por lo que sirven como comparativo para evaluar la evolución del recubrimiento y los efectos que esta teniendo sobre el hierro de los faroles. Además de este seguimiento se realizaran modelos experimentales para determinar con mayor precisión la velocidad y efectos de deterioro del hule clorado sobre el hierro de los faroles. Por el momento, se presentan los resultados del seguimiento comparativo de los dos grupos de faroles, así como de los efectos corrosivos que se pueden observar asociados al recubrimiento clorado. Esto nos lleva a la discusión de los posibles efectos de este recubrimiento desde la perspectiva del conocimiento previó que se tienen de su comportamiento y de los fenómenos observados en los faroles, así como el planteamiento del modelo

de estudio a seguir para desarrollar un modelo experimental de pruebas.

Los faroles del Teatro Juárez

Las piezas objeto de estudio son 16 faroles de hierro colado, elaborados a finales del siglo XIX por la fundición J. L. Mott en Nueva York. Esta fundición se especializó en la fabricación de tuberías esmaltadas y otros elementos de plomería sanitaria, pero en su catalogo también se incluían manufacturas de hierro forjado, como rejas, puertas, fanales, etc., así como elementos de hierro colado como faroles, fuentes, estufas y esculturas. La fundición tuvo renombre en su época, participando en la exposición del centenario de la independencia de los EE UU con una fuente de hierro colado de más de siete metros de altura que se conoce por las fotografías de la época. No es de extrañar que se convirtiera en uno de los proveedores para la decoración del nuevo teatro que se estaba realizando en Guanajuato, que contaba con otras decoraciones de factorías estadounidenses como las musas de lámina de cobre elaboradas por Bakewell & Mullins de Salem, Ohio.

Los faroles del teatro están constituidos por un poste de hierro colado de varias piezas, rematados por brazos del mismo material en los que se colocan los fanales que guardan las luminarias, estos últimos elaborados en lámina de cobre, aderezados con detalles de zinc fundido y cubiertos con vidrios esmerilados y lechosos.

Existen dos tipos de faroles, los que se pueden llamar principales, que constan de un fanal central de planta octagonal, con un arranque de bóveda invertida y cerrados con bóvedas ochavadas que rematan en tiros de ventilación que se coronan con águilas a punto de levantar el vuelo. Estos fanales están rodeados por cuatro fanales de menores dimensiones y cuadrados. Los faroles principales son cuatro y se encuentran al principio y final de la balaustrada que flanquea la escalinata de acceso del teatro. El resto de los faroles, de menores dimensiones, solo están compuestos por tres fanales de sección cuadrangular, el central ligeramente más grande que los laterales, dispuestos todos en el mismo plano, formando un tridente. Por los indicios de un sistema de ventilación y escape de gases, se puede suponer que los faroles debieron de funcionar a gas originalmente, pero más tarde se adaptaron para adoptar luminarias eléctricas.

Lamentablemente en muchos casos el proceso de adaptación no fue del todo cuidadoso, provocando daños a la estructura de los fanales. En general, los faroles se encuentran en un estado de conservación que no pone en riesgo su integridad a corto plazo, si bien son evidentes varios problemas serios que alteran su apariencia y pueden significar riesgos a largo plazo.

El más destacable es el problema de los desplomes de los fanales centrales, debido a que el sistema de sujeción que los mantiene sobre el poste. Se alteró seriamente durante la adaptación a electricidad haciendo que la base de estos quedara inestable, aunque los problemas más serios ya han sido solucionados y de momento no parece que haya riesgos de un colapso. Por otro lado está el problema de los cristales que protegen el interior de los fanales, los cuales están decorados al ácido o poseen curvados especiales para su posición, pero que en muchos casos se encuentran fragmentados y con el constante riesgo de ser dañados incidentalmente. De hecho, muchos de ellos se han sustituido por símiles modernos, algunos incluso en metacrilato.

Más complicado es el caso de los vidrios de la parte alta de los fanales principales que son de vidrio lechoso, y que han sido sustituidos en algunos casos por vidrios pintados de blanco.

Pero el problema más serio para la conservación y apariencia de los faroles está relacionado con una intervención de conservación que se realizó en la década de 1980, que incluyó a todo el pórtico del teatro. En este momento se decidió proteger el hierro de los faroles con un recubrimiento que lo aislara del agua de lluvia para reducir su corrosión. También se siguió el criterio de mantener la apariencia del hierro, por lo que se eligió un recubrimiento transparente y no se aplicó ningún primario o base para el recubrimiento.

Con estos criterios se eligió usar hule clorado para proteger el hierro, ya que este material era bien conocido por su notable resistencia a la humedad. Sin embargo, con el transcurrir de los años, el recubrimiento no parece el más adecuado ya que además del deterioro que se puede esperar en un recubrimiento, como craqueladuras, pasmados o fracturas, también se pueden observar puntos de corrosión bajo el mismo recubrimiento que hacen pensar que este está involucrado en el proceso de corrosión. Por ello, primero entenderemos cuál es la constitución del hule

clorado y como puede ser que este material influya en el proceso de corrosión del hierro.

El hule clorado

El hule clorado es un plástico elaborado a partir del hule natural, al que cerca de dos tercios de los átomos de hidrógeno le fueron remplazados por átomos de cloro. La resina se produce provocando primero un rompimiento de las cadenas del hule para bajar su peso molecular y después hacerlas reaccionar con cloro a cerca de 100° C, generalmente en disolución con tetracloruro de carbono o como látex en fase acuosa. Generalmente, cuando la sustitución se hace en látex el porcentaje es menor, lo cual no beneficia a la estabilidad del producto ya que se ha observado que el porcentaje de sustitución ideal está entre el 66% y el 68%. A diferencia del hule en su estado natural, el producto resultante se disuelve fácilmente en varios solventes orgánicos y permite disoluciones de baja viscosidad, lo que ha constituido una de sus desventajas en la actualidad, ya que al contener un bajo porcentaje de solidos y un alto contenido de vapores su uso esta restringido por las normas de control ambiental. Como materia prima se vende como un polvo blanco, en fibras o como bloques, los cuales se pueden disolver en benceno, acetato de etilo o metil etil cetona para elaborar disoluciones para pinturas o adhesivos. Tiene buenas propiedades de resistencia química y a la humedad por lo que se comenzó a usar como recubrimiento anticorrosivo en ambientes agresivos ya que resiste al ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico, y concentraciones de potasa de hasta el 50%. Otra de las características que le dio popularidad fue su resistencia al fuego por lo que se utilizó en muchas pinturas resistentes a las llamas. En la actualidad es aún muy popular como recubrimiento en albercas y otras instalaciones en contacto permanente con el agua ligeramente alcalina, debido a su notable resistencia a ésta. Sin embargo, algo que no se ha considerado son los efectos perniciosos que podría tener el clorado del material. Cuando se calienta a 100° C por 30 días, un hule clorado comercial puede perder hasta un 0,25% del cloruro. Si esto ocurre en presencia de agua, el cloruro se pierde hasta cinco veces más rápido (Fisher, 1957: 184). También se sabe que de no ser estabilizado, el hule clorado resiste mal el intemperismo ambiental, la luz y altas temperaturas, llegando a desprender ácido clorhídrico a partir de 90° C. Para estabilizarlo se suelen utilizar óxidos metálicos (óxido de zinc), jabones metálicos, compuestos epoxi o carbonato de sodio en pequeñas proporciones (Müller, y Poth, 2006: 81). Sin embargo, en mayor o menor medida, estas sustancias alteran la transparencia de la película por lo que solo se pueden usar para pinturas y no en barnices. En consecuencia, se puede inferir que aunque las temperaturas de servicio no lleguen a los 100° C, el polímero es susceptible de liberar cloruros en presencia de calor y al contacto con el agua. Esto hace muy probable que los cloruros liberados afecten al sustrato donde se aplicó el recubrimiento.

La corrosión de los faroles

Como se menciono antes, tres de los faroles fueron intervenidos en 2008. Durante esta intervención se retiró por completo el recubrimiento de hule clorado usando chorro de bicarbonato de sodio con 10% de óxido de aluminio en seco. Debido a la baja dureza del bicarbonato, el procedimiento prácticamente no produce abrasión en el metal y elimina el recubrimiento por ablación, ya que el cristal de bicarbonato explota al impactar la superficie y genera la cinética necesaria para fragmentar y desprender el polímero sin daños al metal. Ya limpia, la superficie del metal se protegió primero con ácido tánico al 3% acidulado con ácido fosfórico. Después de este acabado químico se aplicó un primario epoxi rico en zinc orgánico que cumple con la norma P-9 de la Comisión Federal de Electricidad, el que finalmente se recubrió con un acabado epoxi con alquitrán de hulla que dio a la superficie un terminado negro mate. Durante el proceso de limpieza la comparación entre los faroles que aún conservaban el recubrimiento de hule clorado hizo evidente que estos últimos tenían una apariencia provocada en buena medida a un fenómeno de corrosión. Como se puede observar en la siguiente serie de imágenes (ver fig. 1 y 2) los faroles que presentan el recubrimiento clorado, además de un brillo mayor tienen una coloración rojiza general y la presencia de abundantes puntos de tono anaranjado en toda la superficie. En muchos casos, especialmente en las superficies que apuntan al exterior, se pueden observar velos blanco verdosos que dan la apariencia de un barniz pasmado. A esto se suman grafitos y man-



Figura 1. Base de farol con recubrimiento de hule clorado. Se puede apreciar los efectos del recubrimiento en la apariencia y la presencia de puntos de picado bajo este. Fotografía: Mauricio Jiménez, 2007.



Figura 2. Base de farol después de la limpieza con bicarbonato de sodio. Además de que la superficie ahora es mate, la mayoría de los puntos de corrosión se han eliminado y se puede apreciar el tono del metal. Fotografía: Mauricio Jiménez, 2007.

chas de diversa naturaleza que no ayudan a mejorar la apariencia de los faroles. Pero lo que más se nota al observar a detalle la superficie es la presencia de picaduras bajo el recubrimiento transparente (fig. 3). En estas imágenes a detalle se puede apreciar con más claridad que bajo el recubrimiento están creciendo puntos de corrosión que incluso lo fracturan y dejan expuesta la superficie metálica. Además de exponer metal al medio ambiente y propiciar fenómenos de aeración diferencial, los puntos de corrosión están alterando la apariencia del recubrimiento.

Aunque no se han localizado antecedentes directos, todo parece indicar que el fenómeno de corrosión que se observa en los faroles está relacionado de alguna forma con la composición del recubrimiento, ya que es muy notable que la corrosión se esta dando por picado, aún cuando el recubrimiento aparente no poseer discontinuidades o fracturas en el punto afectado. Se puede suponer entonces, que el ion cloruro presente en el polímero esta siendo liberado y que éste reacciona, en buena medida, con el hierro de la base para iniciar un proceso de oxidación visible. No se deberían descartar otras posibilidades como por ejemplo que el fenómeno sea provocado más bien por la conformación del hierro o por algún factor ambiental, sin embargo es demasiado notable el hecho de que la corrosión este presente aún bajo el recubrimiento. Por ello, el hecho de que la intervención que se inició en 2007 haya quedado trunca, ahora se puede convertir en una condición ideal para analizar el papel del recubrimiento clorado en la conservación del metal al comparar los faroles intervenidos a los que se retiró el hule, con aquellos que aún lo conservan. Además, esta circunstancia permite realizar estudios que, en el momento en que se dio la intervención, serían imposibles de completar debido a los tiempos que la contratación impone y que causan que muchas intervenciones se hagan sin todo el sustento experimental deseable. Más adelante, discutiremos este problema en concreto.

A partir de la comparación con el estado que, cuatro años después, se puede observar en los faroles con y sin hule clorado se puede señalar lo siguiente:

- Aunque no es conclusivo, si está claro que en el recubrimiento de alquitrán nuevo no se puede observar la aparición de puntos de corrosión bajo el recubrimiento, lo cual no necesariamente señala alguna superioridad del recubrimiento, pero sí que a mediano plazo está cumpliendo con su función.
- Se han podido detectar evidencias de corrosión en los faroles intervenidos, pero todo parece indicar que son debidas a fallos en la aplicación de los recubrimientos, áreas parcialmente cubiertas o zonas que no se alcanzaron, más que a una deficiencia inherente. Al contrario, en los faroles con hule clorado, la presencia de corrosión es



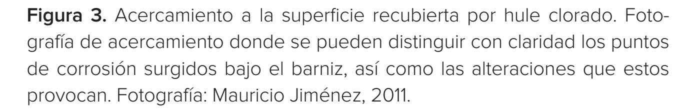


Figura 3. Acercamiento a la superficie recubierta por hule clorado. Fotografía de acercamiento donde se pueden distinguir con claridad los puntos de corrosión surgidos bajo el barniz, así como las alteraciones que estos provocan. Fotografía: Mauricio Jiménez, 2011.

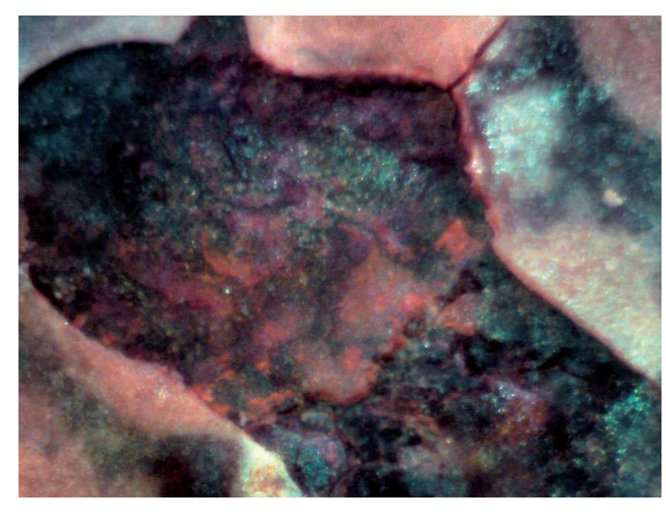


Figura 4. Recubrimiento clorado perdido y corrosión subyacente. Microscopio digital DigiMicro 200X. Fotografía: Mauricio Jiménez, 2011.

generalizada y no parece menor en la zonas en las que el recubrimiento está en buen estado.

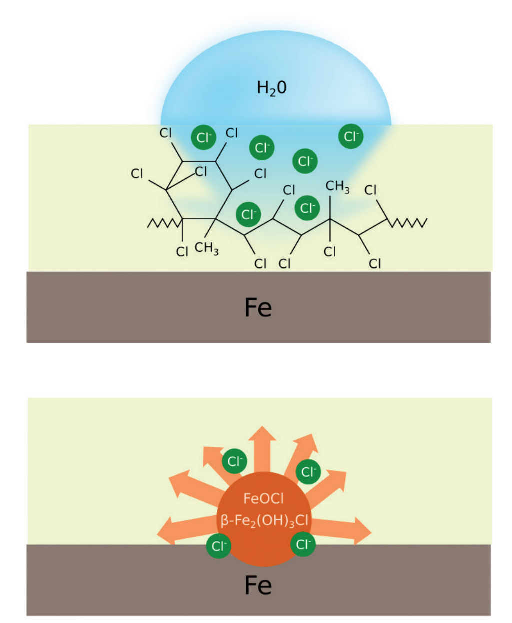
– A pesar de que el nuevo recubrimiento es de dos capas (primario y acabado) tiene una apariencia visual menos importante que el hule clorado, que aparentemente fue aplicado en una sola capa, pero al parecer con varias manos. Esto último puede haber sido causado por la forma de aplicación y por el bajo contenido de sólidos de los barnices de hule clorado, que propicia el uso de varias capas espesas que terminan por superar el grosor de un recubrimiento más «denso». También resulta notable que, aunque el hule clorado tienen en apariencia mayor grosor, éste no parece mejorar sus propiedades de protección.

– El epoxi tampoco es la solución ideal en todos los sentidos, ya que es bastante visible la aparición de un «caleado» o polvillo blanco en toda la superficie debido al deterioro fotoquímico de la resina epoxi, que no tiene una buena resistencia a la radiación UV. A pesar de su notable resistencia a químicos y ambientes corrosivos, las resinas epoxi tienen en general un pobre desempeño frente a la radiación. Se supuso que al estar combinado con el alquitrán de hulla, este efecto se paliaría o al menos sería menos notable, pero como se puede observar en la figura 5, es obvio que se está formando una fina capa de polvo blanco sobre el recubrimiento.

– El recubrimiento clorado, en comparación, presenta pasmados de tono blanco verdoso, los puntos de corrosión ya mencionados, pero también se pudo observar, con la ayuda de un microscopio digital (fig. 4), que el hule clorado está seriamente dañado en su estructura ya que presenta extensas zonas de craquelado, pérdidas sobre los puntos corroídos, ampollas y fracturas de todo el recubrimiento; esto está causando problemas de aeración diferencial y, con mucha probabilidad, los mismos daños favorecen la acumulación de humedad ambiental que a su vez deben de estimular la liberación de iones cloruro. Así, la degradación del hule clorado sobre el hierro se convierte en un proceso que se acelera a si mismo, ya que si inicialmente los iones cloruro eran liberados del polímero por la humedad de lluvia y los picos de temperatura a los que la insolación haya sometido a los faroles, ésta comenzó procesos de corrosión en el metal sano que provocaron la aparición de puntos de corrosión bajo el recubrimiento. Estos puntos de corrosión, al aumentar su volumen por el crecimiento de los productos de corrosión, rompen el recubrimiento dejando expuestos tanto la corrosión como secciones de metal sano que ahora quedan expuestas a la humedad ambiental y susceptibles a la corrosión por aireación diferencial. Al corroerse las

nuevas zonas expuestas dañan más al recubrimiento exponiendo aún más al metal.

Se puede suponer entonces que la humedad a la que se encuentra expuesto el hule clorado, considerando que este no fue estabilizado como sugiere la bibliografía, pudo comenzar a disociar algunos iones Cl^- considerando la permeabilidad al vapor de agua de la película. Estos pueden con facilidad migrar hacía la superficie metálica donde reaccionaran en presencia de OH^- para formar beta hidroxicloruros de fierro II (β-$Fe_2(OH)_3Cl$) y/o oxicloruros de fierro ($FeOCl$) ambos productos relacionados con la presencia de iones Cl^- y que provocan la precipitación de beta oxihidróxido de fierro III (β-$FeOOH$) o akaganeita, mineral también asociado a la presencia de Cl^- los cuales al parecer estan involucrados en su estructura cristalina, la cual además facilita la migración de estos a través de canales, aunque aún no se elucida por completo la función de los iones (Réguer *et al.,* 2007: 171). En todas estas reacciones, el volumen de los productos formados es comparativamente mayor que el del metal sano. De hecho, debido a la configuración de los productos de corrosión observados, se puede inferir que los cristales de forma esférica están compuestos de hidroxicloruro de hierro hidratado con la presencia de akagenita en la forma de productos anaranjados. El crecimiento de estos cristales provoca tensiones dentro de la estructura del recubrimiento, que debido a la carencia de cargas que distribuyan el estrés, termina por fracturarse, de ahí las pérdidas y craquelados que se pueden observar incluso a simple vista (fig. 5).



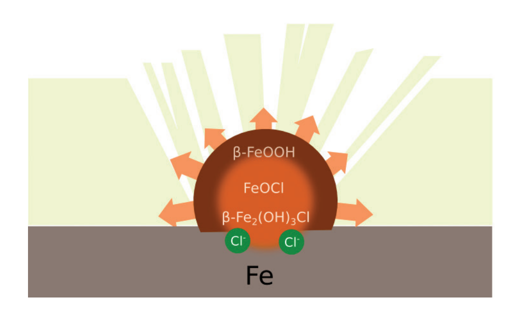


Figura 5. Esquema del proceso de corrosión bajo el recubrimiento clorado.

Discusión

Debido a que tomar muestras del metal de los faroles no es la mejor opción para poder reproducir en laboratorio el comportamiento del recubrimiento de hule clorado, se ha decidido contrastar las observaciones realizadas *in situ* reconstruyendo el fenómeno en probetas de hierro colado que serán recubiertas con hule clorado transparente. Considerando las condiciones de exposición a la intemperie de los faroles y la posible influencia del agua en migración de cloruros, la muestras se someterán a humedad constante en forma de rocio adaptando el ensayo de resistencia a la humedad para recubrimientos de la ASTM (D1735) y dando seguimiento a su estado con pruebas electroquímicas, especialmente impedancia electroquímica. Aunque parece bastante claro que el elevado contenido de cloruros del recubrimiento está directamente relacionado con la corrosión observada, aún se tiene que probar si efectivamente una formulación estabilizada brinda una mejor protección, o si el problema es inherente al tipo de polímero usado.

Si bien todo parece indicar que el recubrimiento epoxi está brindando mejor protección al metal, será importante registrar cualquier alteración y someter al material a la misma prueba a la que se planea someter al hule clorado, tanto para usarlo como contraste, como para registrar y evaluar su comportamiento. Parece claro que siendo un recubrimiento libre de cloro y que incluye en su composición sustancias que tienen funciones anticorrosivas especificas, tendrá un mejor desempeño; pero cuantificar esta mejoría será

importante al evaluar en otras intervenciones la conveniencia de usar un recubrimiento de este tipo o optar por uno transparente, considerando al mismo tiempo las implicaciones estéticas, históricas y funcionales de la decisión. En general, desde el punto de vista de la restauración, un recubrimiento transparente es más deseable ya que deja a la vista la apariencia real del metal, pero también hay que considerar que no en todos los casos esta apariencia era con la que se concibió el objeto.

El seguimiento de los faroles continuara al menos hasta que las autoridades competentes decidan completar la intervención del conjunto. Si bien, es evidente que el estado actual propicia más corrosión y daños en las piezas, la falta de voluntad de las autoridades deberá al menos servir para recabar información. Sin embargo, es importante señalar que en este caso se pueden apreciar con mucha claridad los conflictos que genera la diferencia de tiempos entre la intervención del patrimonio, su investigación y la gestión de los recursos necesarios para ambas.

Conclusiones

A pesar de la buena intención de proteger al metal con un material resistente a la humedad, esto no siempre será una garantía de que el recubrimiento funcione realmente como un anticorrosivo. Esto pone de nuevo en evidencia que es necesario un análisis más intenso de los materiales a usar en el patrimonio, pero también hay que señalar que a veces el sentido común puede ser un buen principio. Si bien es cierto que el hule clorado es usado en albercas para proteger la construcción de la humedad, también lo es que en esos ambientes ya hay cloruros presentes por lo que el aporte del polímero no es notable. Por otro lado, considerando el comportamiento del cloro, al menos deberíamos de sospechar de cualquier material que lo contenga antes de aplicarlo directamente a un bien cultural metálico.

La observación sigue siendo una herramienta fundamental para el estudio de los proceso de deterioro, además de acompañarla con estudios analíticos y experimentales. El poder registrar y comparar los efectos de deterioro y las condiciones ambientales, es una herramienta imprescindible que además ayuda a entender e interpretar los datos recabados por otros medios. En este sentido hay que aprovechar las posibilidades técnicas que nos ofrecen equipos portátiles en el estudio de bienes inmuebles por destino y el registro fotográfico periódico que gracias a los medios digitales se ha abaratado en extremo.

A pesar de que el problema de los cloruros es bastante conocido, aún hay detalles de los mecanismos de interacción que no se conocen del todo y que necesitan de estudios específicos como es el caso de los cloruros dentro de recubrimientos poliméricos y en forma más general, los problemas de corrosión en medios que no son los tradicionales, contextos de enterramiento o marinos, a los que se dedican la mayoría de los estudios. En un sentido similar, el estudio de la corrosión de los bienes culturales manufacturados en hierro aún presenta lagunas, en especial las interacciones entre sustratos de hierro histórico y recubrimientos modernos, que son básicos para tomar mejores decisiones de conservación.

Bibliografía

ANON: «Chlorinated Rubber Coatings» (en línea). National Surface Treatment Center. Disponible en: http://www.nstcenter.com/writeup.aspx?title=Chlorinated%20Rubber%20Coatings&page=TechResourcesChlorinatedRubber.html. (Consulta: 22 de junio de 2011).

Fisher, Harry Linn (1957): *Chemistry of natural and synthetic rubbers*. New York: Reinhold.

Gooch, Jan W. (ed.) (2007): «Chlorinated rubber (rubber chloride)». *Encyclopedic dictionary of polymers*. New York: Springer, pp.186-186.

Little, R. W.; Church, J. M., y Coppick, S. (1950): «Commercial application of flame-resistant finishes». *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 42, n.º 3, pp. 432-440.

Müller, B., y Poth, U. (2006): *Coatings formulation: an international textbook*. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG.

Réguer, S.; P Dillmann, P.; Mirambet, F., y Susini, J. (2007): «Contribution of local and structural characterization for studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on archaeological ferrous artefacts» (en

línea). *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long term behaviour*. Edición de Philippe Dillmann, Gerard Beranger y Pablo Piccardo. European Federation of Corrosion Publications. Cambridge, Boca Ratón: Woodhead Publishing. CRC Press, pp.170-188. Disponible en: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1835&VerticalID=0>. (Consulta: junio de 2011).

Reynaud, Alain (2010): «Corrosion of Cast Irons» (en línea). *Shreir's Corrosion*. Oxford: Elsevier, pp.1737-1788. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B9D0J-4XW6YYB-24/2/03d987467597b1dd69cbcba0c3e9d69d>. (Consulta: junio de 2011).

Santarini, Gérard (2007): «Corrosion behaviour of low alloy steels: from ancient past to far future» (en línea). *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction for long term behaviour*. Edición de Philippe Dillmann, Gerard Beranger y Pablo Piccardo. European Federation of Corrosion Publications. Cambridge, Boca Ratón: Woodhead Publishing. CRC Press, pp.18-31. Disponible en: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1835&VerticalID=0>. (Consulta: junio de 2011).

Láser e inmersión en soluciones líquidas para la limpieza de metales arqueológicos: el caso del anillo tardorromano del Pago de las Pizarras en Coca, Segovia

Cristina Escudero
Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León
escremcr@jcyl.es

Mercedes Barrera
Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León

Isabel Sánchez
Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León

Rufo Martín
Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León

Cesáreo Pérez
IE Universidad de Segovia

Olivia Reyes
IE Universidad de Segovia

Resumen

La degradación que sufren los objetos metálicos durante el periodo de enterramiento a menudo solapa la información de la que son portadores, impidiendo la lectura de los mismos, y por lo tanto, su correcta interpretación.

Las capas de corrosión conforman estratos que deforman la superficie original, ocultando los detalles ornamentales; esta situación, establece como prioridad necesaria, optimizar tratamientos que permitan la recuperación de la morfología de la superficie de la manera más inocua y precisa posible.

Entre las nuevas técnicas de limpieza, el láser está emergiendo como una interesante alternativa, contando para ello con una nueva generación de equipos, así como la habilitación de nuevos sistemas de aplicación, como es el caso de la limpieza efectuada en un anillo tardoantiguo de bronce, tipo sello, procedente de Coca, Segovia, cuyos delicados motivos incisos estaban ocultos bajo gruesas capas de óxido y carbonato de cobre que deformaban la superficie «original».

Por todo ello se diseñó un tratamiento de limpieza específico para esta pieza, incidiendo con el láser al tiempo que el anillo permanecía sumergido en una solución hidro-alcohólica. Con esta técnica, la limpie-

za no se realiza en función del efecto fototérmico de la energía láser, sino por la introducción de fenómenos de cavitación gracias a las ondas de alta frecuencias generadas por el láser, propiciando la eyección de las partículas de corrosión de manera inocua, lo que permite la perfecta recuperación de los elementos incisos.

Palabras clave

Bronce, corrosión, limpieza, láser, cavitación.

Abstract

The degradation that suffers the metallic objects during the period of burial often covers up the information that contain, impeding its correct interpretation. The layers of corrosion form stratums that deform the original surface, hiding the ornamental details; this situation establishes as requirement, research the systems of cleaning that permit the recovery of the surface morphology in the more precise and harmless way.

Among these new techniques of cleaning, the laser is an interesting alternative because we have a new generation of laser, as well as the new way of application, like is the case of the cleaning performed in a bronze ring (Coca, Segovia), whose refined ornamental incised elements were remain hidden low thick oxide and carbonate of copper layers that deformed the surface.

Keywords

Bronze, corrosion, cleaning, laser, cavitation.

Introducción

La restauración, como disciplina sometida a la constante revisión de sus axiomas, ha determinado la importancia del proceso de limpieza por su carácter irreversible, asumiendo que dicho proceso es un aspecto fundamental tanto para la conservación de la pieza como para la reactualización de los datos de los que es portadora.

La limpieza sólo puede ser entendida –en especial en el caso de los materiales arqueológicos– como un proceso de análisis constante y continuado sobre la superficie del objeto, so pena de perder evidencias informativas, introducir aspectos que modifiquen o interfieran alguno de los niveles de lectura o que impliquen daños innecesarios sobre los materiales constitutivos (Caldararo, 2005: 134).

Por todas estas premisas, la incorporación del láser como un instrumental de limpieza, aunque con los recelos provocados por una técnica tan novedosa, abrió numerosas expectativas por las ventajas que a priori presentaba, como no implicar contacto con el material a tratar y que, adecuando los parámetros del sistema, permite un interesante grado de selectividad en el proceso (Cooper, 1998; Delaporte, 2006: 411-440).

Desde entonces se ha generado un importante volumen de literatura científica donde no solo se evaluaban sus efectos, sino que, gracias al establecimiento de patrones comparativos con otros tipos de limpieza dados por válidos –químicas y abrasivas principalmente– se vio que las técnicas tradicionales no eran tan inocuas como cabría pensar, (Kohn, Powell, y Kaplan 2005: 315-330; Lacona IV, 2003; Lacona V, 2003; Lacona VI, 2005; Lacona VII, 2007).

Piedra, cerámica, hueso, marfil, madera, tejidos, papel, etc. son algunos de los materiales que conforman parte del patrimonio tangible sobre el cual ha sido testado y evaluado, siendo incorporado como una realidad en los procesos de restauración del material pétreo desde la década de los setenta. La validación de la ablación fotónica sobre otros tipos de materiales como los de naturaleza orgánica o los propios metales, iniciada a principios de los noventa (Deblin, 1991: 102-109) sigue siendo objeto de estudio e investigación.

El láser en los procesos de restauración de metales, antecedentes

En el caso del heterogéneo grupo que conforman los objetos metálicos, la complejidad para la aplicación de la fotoablación, no solo viene dada por la variedad y por lo tanto diferente comportamiento entre meta-

les como puede ser el cobre respecto del hierro, sino también por las distintas aleaciones que podemos encontrar y, sobre todo, la gran variedad de productos y subproductos de corrosión (Scoll, 2002), en ocasiones acompañados de capas orgánicas que con funciones de ornato y protección han sido dadas, como es el caso de la esculturas y materiales metálicos históricos (Chamón, 2010; Chulin, y Parfenov, 2007: 555-558).

Los métodos de limpieza tradicionales han consistido, por un lado, en procedimientos químicos, electroquímicos y electrolíticos sobre los cuales no se puede ejercer un control exhaustivo, con el agravante de introducir compuestos que no se eliminan totalmente del material, susceptibles de seguir reaccionando en el tiempo, y por otro, en procesos de limpieza mecánica más o menos sofisticados que permiten mayor control del proceso pero siempre en relación a la pericia del conservador-restaurador que ejecuta los trabajos.

La limpieza mecánica, proceso mucho más extendido en la actualidad, a pesar de sus ventajas, no deja de presentar contrapartidas, entre la que cabe destacar la modificación de brillos y texturas de la superficie del objeto, en especial en metales blandos como la plata, el plomo o las superficies sobredoradas.

En este contexto se consideró que el láser podría ser una herramienta interesante para solventar estos efectos indeseables, por lo que a partir de finales de la década de los noventa se comienzan a divulgar tímidas experiencias sobre el uso del láser para la limpieza de objetos de cobre, centradas en láseres de IR en régimen de QS, constatándose un importante impulso a partir del 2000, gracias al desarrollo de estudios y proyectos de investigación más sistematizados (Barrio, J. *et al.,* 2007: 10-16; Chamón *et al.,* 2007: 297-302) o espectaculares experiencias como las llevadas a cabo sobre grandes obras maestras del renacimiento italiano (Siano *et al.,* 2003: 140-146; Matteini *et al.,* 2003: 147-151).

En los últimos años, la investigación se ha centrado en la aplicación de la fotoablación en metales analizando los efectos de distintas longitudes de onda: 1064 nm (Escudero *et al.,*2010: 125-135), 532 (Koh *et al.,* 2006: 147-151) y 265 (Drakaki *et al.,* 2003; 2004) así como distintas duraciones del pulso: nanosegundos, microsegundo (Salimbeni *et al.,* 2002), picosegundos (Gamalt *et al.,* 2005) y fentosegundos (Rode *et al.,* 2008: 3137-3146), obteniendo resultados prometedores aunque dispares.

Cabe señalar que la acción fotomecanica y fototérmica del láser sobre aleaciones de cobre –entre otros metales– presenta efectos secundarios, ya sea por la eliminación de las pátinas que deberían ser conservadas, la modificación de los componentes y tonalidades de las misma o la introducción de fenómenos de microfusion (Chamón, 2010).

Interacción láser/agua

Las modificaciones señaladas, resultado de la acción térmica del láser de infrarrojos –el que con más profusión se ha venido aplicando–, se han intentado minimizar con la aplicación de refrigerantes (Cooper, 1998) que facilitan el mecanismo de remoción conteniendo el aumento de temperatura, para lo cual se ha venido usando una «sustancia externa que aplica el operador entre el material a limpiar y la fuente láser que debe cumplir las siguientes características: disipar calor, ser transparente para no impedir el control visual del operador, no dañar químicamente al material irradiado, tener un alto punto de ignición



Figura 1. Zona superior del sello cata de limpieza mecánica a punta de bisturí bajo lupa binocular. Fotografía: Alberto Plaza.

y retirarse fácilmente del material irradiado una vez acabada la limpieza» (Chamón, 2010: 342-343).

En la mayoría de los casos esta aplicación, llevada a cabo tanto en metales como en otro tipo de materiales (piedra, hueso, etc.), consiste en un velo de agua aplicado por medio de pincel o pulverizador que humecta la superficie, priorizando de este modo el efecto fotomecanico sobre el efecto de fotoablación. Sin embargo, este modo de aplicación del agua como refrigerante sigue siendo a todas luces insuficiente para evitar los cambios descritos en el caso de aleaciones de cobre.

Aplicación sobre anillo de bronce tipo sello

Láser y cavitación

La llegada al CCRBC de un anillo tardoantiguo tipo sello, totalmente cubierto de concreciones –óxidos y carbonatos de cobre–, aunque estables, altamente deformantes, y presumiendo que este se hallaba grabado con diversos motivos cuya recuperación era fundamental para el entendimiento de la pieza, propiciaba la aplicación de procedimientos de limpieza adaptados a las características del mismo.

Para los primeros estudios y observaciones se realizó una pequeña cata (3 mm^2) mediante laboriosos procesos mecánicos aplicados bajo lupa binocular, poniendo en evidencia un aceptable estado de conservación con abundante núcleo metálico y la existencia de pequeñas incisiones a modo de grafías que podían recuperarse de manera más rápida y optima mediante la aplicación de cavitación por ultrasonidos (fig. 1).

La desventaja del sistema de cuba de ultrasonidos, es el efecto general que tiene sobre el objeto, y por lo tanto difícilmente controlable (Caldararo, 2005: 126-153), por lo que se valoró la aplicación de ciclos de cavitación irradiando la pieza sumergida con láser, gracias las ondas sonoras de alta frecuencia que genera (Bernal *et al.*), permitiendo de esta manera una acción totalmente localizada en la zona enfocada.

La cavitación es un fenómeno que consiste en la formación de zonas de vapor –a modo de burbujas– en el interior de un líquido, generado por el incremento –compresión– y la reducción –rarefacción– en la presión del fluido; estas burbujas colapsan produciendo altas temperaturas y presiones dentro de los gases contenidos en las burbujas que de este modo implotan liberando energía y produciendo la limpieza de la superficie por erosión, agitación y dispersión de las capas a eliminar (Guidotti,. 2007).

La irradiación de objetos arqueológicos metálicos, manteniendo éstos sumergidos en una solución líquida, se limita a la experiencia llevada a cabo sobre el conjunto de monedas de plata conocido como «il tesoretto di Rimigliano» (Laurenzi, 2004) aparecido en el mar en el 2002, cuyo estudio y restauración, fue puesto a punto por el Istituto di Fisica Applicata Nello Carrara del Consiglio Nazionale delle Ricerche, dado que las más de 3.500 monedas aparecían como un amasijo soldado por la corrosión de las aleaciones cobre-plata (Siano, Miccio, y Pallechi, 2004: 87-92).

Con objeto de que las monedas pudiesen ser estudiadas manteniendo la disposición del tesoro, se optimizó un sistema de limpieza experimental basado en las llevadas a cabo anteriormente sobre importantes obras de bronce dorado, «eliminando los efectos colaterales propiciados por el calentamiento de las incrustaciones y del propio metal», para lo cual se combinó el uso de dos equipos (SFR y LQS) manteniendo el conjunto sumergido en agua, facilitando el mecanismo ablativo gracias a la introducción de ciclos de cavitación.

La experimentación descrita fue tenida en cuenta para la adecuación del sistema a nuestro anillo de bronce.

Contexto del hallazgo

El anillo apareció en el yacimiento de Las Pizarras que se localiza a unos 2 km al norte del casco urbano de Coca (Segovia), su interés reside en el monumental edificio romano (Reyes, y Pérez 2011); objeto de estudio desde el año 2000. Esta no es la única ocupación del terreno hasta su conversión en tierras de cultivo[1], ya que tras el abandono de las instalaciones en fechas avanzadas del siglo V (Pérez, y Reyes, 2006: 23; 2008: 155; 2009a: 26), la zona se transformó en espacio funerario, convirtiéndose en un área de necrópolis. De los 46 enterramientos tardoantiguos

[1] De regadío, concretamente, como pudimos constatar en la campaña del año 2007 (Pérez y Reyes, 2008: 134-135).

Figura 2. Enterramiento 18 y esquema con las unidades estratigráficas. Imagen: Reyes Hernando y Pérez González.

constatados en diversos puntos de la planicie de Las Pizarras, el anillo aquí presentado, junto a otro de plata, forman parte del contexto funerario conocido como el Enterramiento 18 (Pérez, y Reyes, 2006: 21-24).

Dicho enterramiento, al hallarse realizado junto al muro de cierre del peristilo, la fosa (orientada S-N) alteró en su ejecución los niveles de vertidos depositados tras el abandono de este sector de la *pars urbana* y la propia cimentación del edificio hasta alcanzar cotas geológicas (arcillas gris-verdosas del Terciario). Este medio ácido en contacto con los restos orgánicos será una de las causas principales del deterioro advertido en los vestigios *in situ*.

En su interior, además del sugestivo descubrimiento de elementos de adorno personal (factor poco habitual en el resto de sepulturas excavadas de esta cronología), el Enterramiento 18 deparó el hallazgo de los restos de tres individuos; este factor concede un uso dilatado en el tiempo de esta sepultura. Los restos del primer fallecido se corresponden con los de un individuo de sexo masculino. Al cabo de un tiempo, de difícil precisión, sus huesos se colocaron ordenadamente a los pies de la fosa para dar cabida a un nuevo difunto; al parecer dispuesto sobre parihuelas que descansaban sobre las arcillas geológicas. Por esta causa, sólo se conservaba su antebrazo, al que se asociaba un anillo de plata en muy mal estado de conservación (Pérez, y Reyes, 2006: 22) (fig. 2).

Finalmente, la tumba albergó un nuevo cuerpo dispuesto sobre los restos de los dos anteriores, sin llegar a desenterrarlos ni acceder a ellos para darle sepultura; a menor profundidad que los anteriores, por tanto. Tan sólo su antebrazo y mano izquierdos han llegado hasta nosotros, aunque resultaba sorprendente que aún guardaban conexión anatómica, portando un anillo de bronce en el dedo corazón.

Descripción del anillo

Anillo-sello en bronce, con chatón plano y cuadrado, de aro circular con una sección aplanada, visiblemente más ancha en la zona donde se soldó el chatón; fundido por tanto en dos piezas. Responde a un anillo signatario, grabado con caracteres latinos y motivos cristianos, de grafías encuadrables en la etapa visigoda de nuestra historia, que actualmente están siendo objeto de un estudio exhaustivo para su divulgación. Gracias al cuidado y minucioso proceso de limpieza, los datos que aportan al conocimiento del estadio de necrópolis en el área arqueológica de Las Pizarras superan el inherente valor noble de la pieza, ampliando la información sobre los gustos, creencias y hábitos de la población caucense en la Tardoantigüedad.

Estudio de materiales

El análisis de los materiales, en este caso particular, requiere de una técnica con suficiente resolución, por ello se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido con detector por energías de rayos X, posibilitando el trabajo a elevados aumentos para el estudio topográfico, a la vez que realiza el análisis elemental y, por tanto, compuestos y aleaciones para lo cual se ha trabajado con microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM6610LV. Se puede trabajar con tensiones de hasta 30 KV. Amplificando hasta 300.000 aumentos. Lleva un doble sistema de detección, por electrones secundarios y retrodispersados en alta y baja presión. Lleva acoplado un sistema de microanálisis por dispersión de energías (EDX) con detector de elementos ligeros con 125 eV. de resolución.

El pequeño tamaño de la pieza ha permitido introducirla directamente en la cámara, lo cual hace que los ensayos se consideren no destructivos.

El estudio ha puesto en evidencia que el sello propiamente dicho es un bronce de aleación ternaria –cobre, plomo y estaño– mientras que el aro es mayoritariamente una aleación de cobre y zinc más propia de un latón (fig. 3).

En cuanto a los elementos en superficie está presente el óxido de cobre –cuprita– conformando una primera capa sobre la superficie metálica delgada, estable y que mantiene en gran medida las características morfológicas del objeto inicial. Sobre esta capa de cuprita se establece una capa deformante, aunque estable de carbonatos, hidroxicarbonatos y tierras.

Sistema operativo

Para la realización y estudio de este sistema de limpieza, se ha seleccionado un equipo láser LQS, dado que en numerosos trabajos consultados queda establecido que esta duración del pulso (entre 120 y 300 ns) permite una mayor difusión del calor generado en la superficie metálica (Siano, Grazzi, y Parfenov, 2008; Siano, 2008).

Las características del equipo son: Eos 1000 LQS (long Q-swicht). λ: 1064 nm (nanómetros). Duración del pulso: 120 a 300 ns (nanosegundos). (E) 400 mJ. (f) de 1 a 20 hercios de repetición. (S) 2-120 mm.

Los parámetros de trabajo fueron: densidad de energía 2 J/cm^2 , diámetro del *spot* 2mm, 5 Hz y distancia de trabajo entre 20 y 25 cm.

Para la solución de inmersión se ha optado por una formulación hidroalcólica (60/40), de cara a minimizar el impacto del agua como reactivador de procesos de oxidación y obtener una mayor eficacia en la solución de limpieza modificando la presión vapor y la tensión superficial del agua desionizada con la adición de este disolvente. La eyección de los productos deformantes se reveló más eficaz manteniendo el

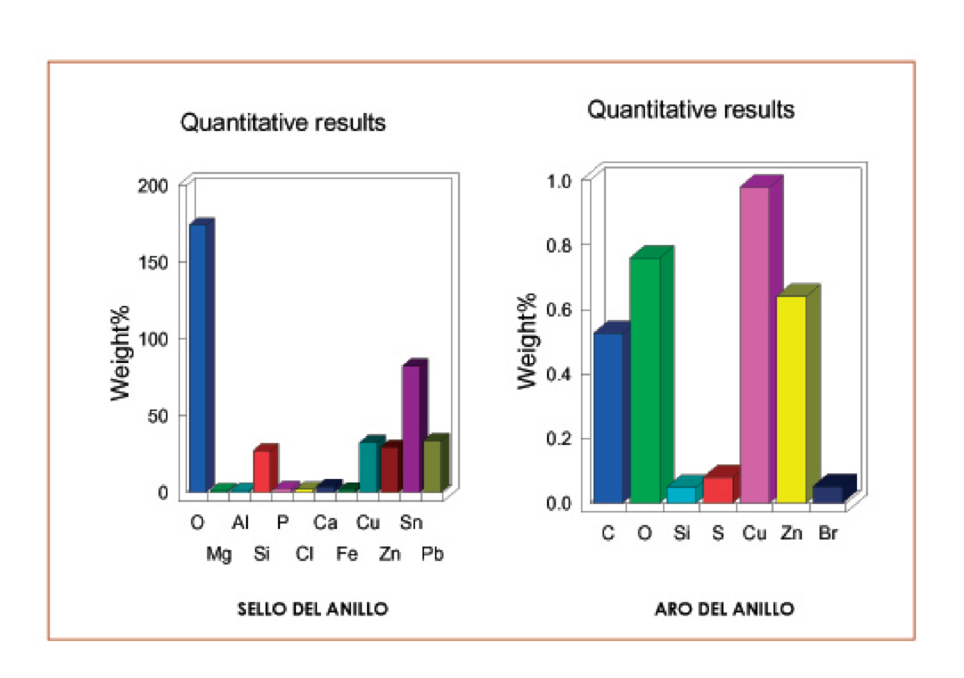


Figura 3. Análisis elemental (EDX): bronce del sello y latón del aro.

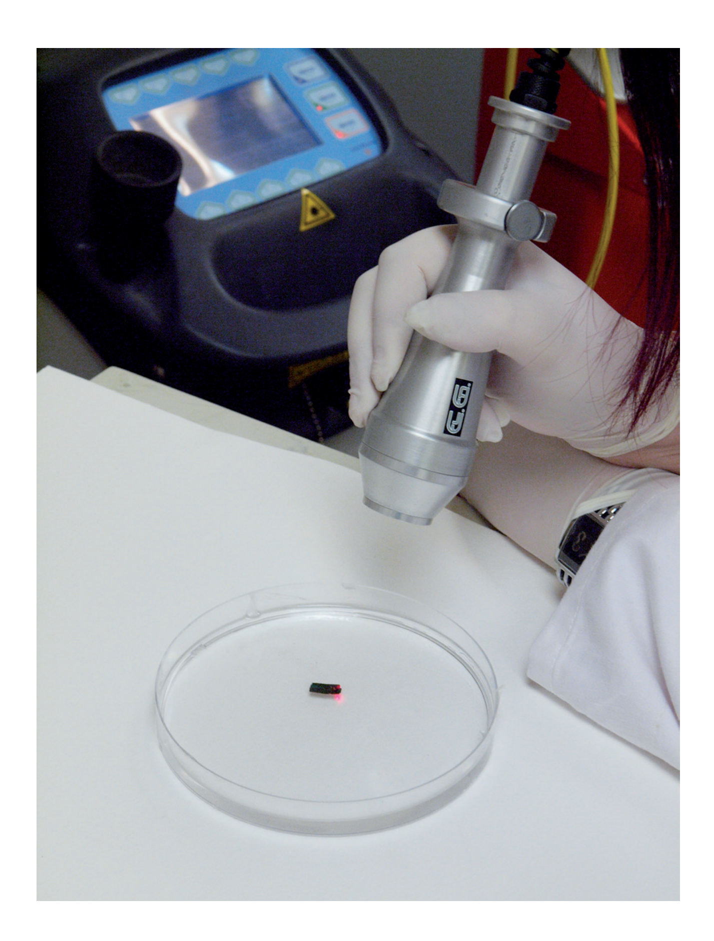


Figura 4. Procedimiento de limpieza. Fotografía: Alberto Plaza.



Figura 5 Anillo tipo sello tras la limpieza. Fotografía: Alberto Plaza.

objeto sumergido a unos 9-10 milimetros; a mayor profundidad el efecto de remoción era insuficiente y a menor se revelaba más virulento e incontrolable, con posibilidad de introducir lesiones (fig. 4).

Discusión de resultados y conclusiones

La acción de limpieza ejercida fue rápida y eficaz para la eliminación de las capas deformantes que aparecían sobre la cuprita (fig. 5), siendo realizada en unos 20 minutos y recuperando hasta el más mínimo detalle de la decoración incisa, no detectando modificación química en los óxidos y carbonatos remanentes en el objeto.

La acción ejercida fue selectiva gracias al grado de estratificación del óxido de cobre sobre la superficie metálica y su mayor densidad y compactación respecto a las capas de carbonato y tierras a retirar.

Esta experimentación, aunque eficaz, tiene un carácter puntual y no puede ser generalizada. La aplicación llevada a cabo establece que los resultados dependen en gran medida de las características materiales y estado de conservación del objeto, así como la morfología de las capas de superficie, debiendo ser controlados y valorados numerosos parámetros para no introducir nuevas patologías, de tipo mecánico, en el metal tratado –erosiones en la superficie similares a las producidas por un arenado, roturas, ampliación de grietas y fisuras, etc.– o incluso de tipo químico, como apuntan algunos autores en el caso de las limpiezas por cubas de ultrasonidos, e incluso las humectaciones por vaporizadores ultrasónicos (Caldararo, 2005), cuestión pendiente de valorar.

Para la aplicación de este sistema de limpieza, aunque eficiente, hay que tener en cuenta que por su alta potencia puede ser nociva para el objeto, ya que al recurrir a la cavitación, estamos introduciendo numerosos factores, entre los que destaca la generación de una importante temperatura y presión (Mcnamara, Didenko, y Suslick, 2003) que dan lugar acciones de limpieza de tipo fisico-químico.

Esta experimentación abre numerosas líneas de trabajo, ya que aunque se conoce que factores como: la presión de vapor, la tensión superficial y la temperatura del fluido empleado en el proceso de limpieza generado con el láser tiene una vinculación directa con el fenómeno de cavitación ejercido, no han sido estudiados en profundidad como parámetros a controlar en nuestro campo específico de aplicación.

Bibliografía

BARRIO, J.; CHAMÓN, J.; FERRETTI, M.; ARROYO, M.; PARDO, A. I.; CLIMENT, A., YNSA, M. D., y GUTIÉRREZ, C. (2007): «Study of the conservation problems of the archaeological gilded metals from the Islamic site of Qalat Rabah» *Metal 07. Proceedings of the ICOM-CC Metal Working Group International Triennial Meeting (Amsterdam, 17-21 September 2007)*. Edición de Christian Degrigny, Robert van Langh, Ineke Joosten y Bart Ankersmit. Amsterdam: Rijksmuseum, pp. 10-16.

BERNAL, M. T.; CAPPORALETTI, G.; REBOLLO, M. A., y QUINTIÁN, F. (2005): *Determinación de la porosidad de rocas mediante técnicas no destructivas que utilizan ultrasonido enerado por láser* (en línea). Disponible en: <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn571/idn571.htm>. (Consulta: junio de 2011).

CALDARARO, Niccolo (2005): «Effects of cleaning and Regard for cleaning goals: eleven years later». A*IC. Objects Specialty Group Postprints*, vol. 12, pp. 126-136.

CHAMÓN, Jorge (2010): *Arqueometría, Conservación y restauración de los metales dorados medievales*. Tesis Doctoral dirigida por J. Barrio y A. J. Criado. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Complutense de Madrid.

CHAMÓN, J.; BARRIO, J.; ARROYO, M.; PARDO, A. I., y CATALÁN, E. (2008): «Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects». *Lasers in the conservation of artworks. Proceedings of the 7th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (Madrid, 17 - 21 September 2007)*. Edición de Marta Castillejo, Pablo Moreno, Mohamed Oujja, Roxana Radvan y Javier Ruiz. London: Taylor & Francis Group, pp. 297-302.

CHULIN, A. V., y PARFENOV, V. A. (2007): «Using laser technologies for the restoration of metallic objects of history and culture». *Journal of Optical Technology . C/C of Opticheskii Zhurnal*, vol. 74, n.º 8, pp. 555-558.

COOPER, Martin (ed.) (1998): *Laser Cleaning in Conservation: An Introduction*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

DEBIN, J., YI, L., y MIN, G.(1991): «Research with pulse laser to remove the rust on bronze». *Proceedings of the EEC China workshop on preservation of cultural heritages. Xian, Shaanxi, P.R. (China, September 25-30 1991)*. Napoli, Italy: Teti, pp. 102-109.

DELAPORTE, P. H., y OLTRA. R. (2006): «Laser cleaning: state of the art». *Recent advances in laser processing of materials*. Edición de Jacques Perriere, Eric Millon y Eric Fogarassy. Amsterdam: Elsevier, pp. 411-440.

DRAKAKI, E.; KARYDAS, A. G.; KLINKENBERG, B.; KOKKORIS, M.; SERAFETINIDES, A. A.; STAVROU, E.; VLASTOU, R., y ZARKADAS, C. (2004): «Laser cleaning on Roman coins». *Applied Physics* A 79: 4-6, pp. 1111-1115.

DRAKAKI, A., SERAFETINIDES, A.; ZERGIOTI, I.; VLACHOU-MOGIRE, C., y BOUKOS, N. (2007): «Experimental study on the effect of wavelength and fluence in the laser cleaning of silvering in late Roman coins» *Proc. SPIE 6604, 66040W Conference Title:14th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications*. Edición de Peter A. Atanasov, Tanja N. Dreischuh, Sanka V. Gateva y Lubomir M. Kovachev. Society of Photo Optical.

GAMALY, E. G.; LUTHER-DAVIES, B.; KOLEV, V. Z.; MADSEN, N. R.; DUERING, M., y RODE A. V. (2005): «Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium surface states». *Laser and Particle Beams*, vol. 23, pp. 167-176.

GUIDOTTI, Marcello (2007): *Cavitazione ed ebollizione* (en línea). Disponible en: <http://www.galenotech.org/chimfis5.htm>. (Consulta: junio de 2011).

KOH, Y. S.; POWELL, J., y KAPLAN, A. F. H. (2005): «The removal of layers of corrosion from steel surfaces: A comparison of laser methods and mechanical techniques». Submitted to Applied Surface Science, accepted with minor revisions and presented at the *10th NOLAMP Conference, Luleå, 17-19 August 2005*. Kaplan, pp. 315-330.

KOH, Y. S.; BERGSTRÖM, D.; POWELL, J.; ÅBERG, G.; GRAHN, J., y KAPLAN, A. F. H. (2006): «Cleaning oxides from copper artifacts using a frequency-double Nd:YAG laser». *Peer reviewed conference proceedings: PICALO 2006, 2nd Pacific International Conference on Applications of Lasers and Optics (Grand Hyatt Melbourne,*

april 3 - 5, 2006). Melbourne, Australia. Orlando, Fla.: Laser institute of America. pp. 305-310.

Laurenzi, Angelina de (ed.) (2004): *Un tesoro dal mare. Il Tesoretto di Rimigliano: dal restauro al museo*. Pontedera: Bandecchi & Vivaldi.

Lacona (2003): «Lasers in the conservation of artworks» *Proceedings of the 5th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (Osnabrück, Germany, Sept. 15-18, 2003)*. Edición de Klaus Dickmann, Costas Fotakis y John F. Asmus. Springer Proceedings in Physics, vol. 100. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag.
— (2005): «Lasers in the conservation of artworks». *Proceedings of the 6th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (Vienna, Austria, september 21-25, 2005)*. Edición de Johann Nimmrichter, Wolfgang Kautek y Manfred Schreiner. Springer Proceedings in Physics, vol. 116. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag.
— (2008): «Lasers in the conservation of artworks». *Proceedings of the 7th International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks (Madrid, 17 - 21 september 2007)*. Edición de Marta Castillejo, Pablo Moreno, Mohamed Oujja, Roxana Radvan y Javier Ruiz. London: Taylor & Francis Group.

Matteini, M.; Lalli, C.; Tosini, I.; Guisti, A., y Siano, S. (2003): «Laser and chemical cleaning tests for conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti». *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp.147-151.

McNamara, W. B.; Didenko, Y., y Suslick. K. S. (2003): «Pressure during acoustic cavitation». *Journal of Physical Chemistry*, vol. 107, pp. 7303-7306.

Pérez González, C., y Reyes Hernando, O. (2008): «Proyecto de investigación Las Pizarras (Cauca, Segovia): campaña de investigación arqueológica del año 2007». *Oppidum. Cuadernos de Investigación*, vol. 4. Segovia: IE University, pp. 133-172.

Reyes Hernando, O. V., y Pérez González, C. (2006): «Proyecto integral de investigación Cauca: campaña arqueológica del año 2004». *Oppidum. Cuadernos de Investigación*, vol. 2. Segovia: IE University, pp. 7-34.
— (2009): «Proyecto de investigación Las Pizarras (Coca, Segovia): campaña arqueológica del año 2008». *Oppidum. Cuadernos de Investigación*, vol. 5. Segovia: IE University, pp. 7-38.
— (2011): «Cauca: Arquitectura Monumental Tardoantigua». *XI Coloquio Internacional de Arte Romano Provincial 'Roma y las Provincias: Modelo y Difusión' (Museo Nacional de Arte Romano, Mérida, 18-21 de mayo de 2009)*. Mérida, pp. 941-949.

Rode, A. V.; Baldwinb, K.G.H.; Wainc, A.; Madsen N.; Freeman D.; Delaporte P., y Luther-Davies, B. (2008): «Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects». *Applied Surface Science,* vol. 254, pp. 3137-3146.

Scott, David A. (2002): C*opper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Los Ángeles : The Getty Conservation Institute, pp. 79-210.

Salimbeni, R.; Pini, R., y Siano, S. (2003:) «A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation». *Journal of Cultural Heritage,* vol. 4, pp. 72-76.

Siano, Salvatore (2008): *Principles of laser cleaning in conservation* (en línea). Disponible en: <http://alpha1.infim.ro/cost/pagini/handbook/chapters/prin_cle.htm>. (Consulta: junio de 2011).

Siano, S.; Grazzi, F., y Parfenov, V. A. (2008): «Laser cleaning of gilded bronze surfaces». *Journal of Optical Technology*, vol. 75, n.º 7, pp. 419-427.

Siano, S.; Miccio, M., y, Pallecchi, P. (2004): «Il tesoretto di Rimigliano: Indagini analitiche preliminari e pulitura». *Un tesoro Dal Mare. Il tesoretto di Rimigliano dal restauro al museo*. Edición de Angelina de Laurenzi. Pontedera: Bandecchi & Vivaldi.

Siano, S.; Salimbeni, R.; Pini, R.; Giusti, A., y Matteini, M. (2003): «Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti». *Journal of Cultural Heritage,* vol. 4, pp. 140-146.

Armas africanas del Museo Nacional de Antropología de Madrid: estudio, conservación-restauración y almacenaje

Durgha Orozco Delgado
Instituto del Patrimonio Cultural de España
durgha.orozco@mcu.es

Resumen

El material antropológico es un material que no ha sido del todo considerado en nuestro país en las labores científicas y estudios de conservación y restauración de la misma manera que en otros países. Vamos a intentar visualizar la labor que se hace en uno de los museos estatales a este respecto, explicando los trabajos que se realizaron sobre un conjunto de armas africanas en el Museo Nacional de Antropología.

El objetivo del trabajo ha sido la conservación-restauración y almacenaje de 215 piezas, formadas fundamentalmente por material metálico, y procedentes de la colección de África del Museo Nacional de Antropología (MNA), debido a la remodelación y reestructuración del almacén destinado a esta colección. Para enmarcar esta labor es necesario explicar las peculiaridades del material antropológico y como estas influyen en la metodología utilizada para realizar las actuaciones de conservación- restauración, valorando de una manera relevante la importancia de la documentación, conservación preventiva y correcto almacenaje para este tipo de patrimonio presente en los museos.

Aunque fundamentalmente en este caso se trata de piezas de metal, la naturaleza múltiple de los materiales que forman los objetos antropológicos hace que la conservación del metal en estos casos esté marcada por sus características materiales, la interacción con otros materiales a los que va a asociado, así como sus características de uso y función, las cuales hacen que sean extremadamente sensibles a la hora de garantizar una óptima conservación.

Palabras clave

Conservación, preservación, material antropológico, armas africanas, metodología.

Abstract

Anthropological objects have been paid little attention in Spain. There is a certain lack of scientific works and conservation-restoration studies when compared to other countries. This contribution will highlight the work carried out on a set of African weapons from the Spanish National Museum of Anthropology.

The aim of the aforesaid work has been the conservation-restoration and storage of a set of 215 objects, mainly metallic objects. The weapons are comprised on the African collection of the National Museum of Anthropology, whose storage rooms underwent a re-designing and refurbishment process.

The particular characteristics of anthropological objects will be explained In order to understand how they influence conservation-restoration methodology and actions. The relevance of adequate documentation, preventive conservation and storage for this kind of museum objects will be highlighted.

Although these weapons are composed mainly by metallic pieces, metal preservation is subjected to the complex material nature of anthropological objects. Anthropological objects conservation is influenced by the interaction of their several constituents, and the particularities of use and function of each object. All these issues must be considered in order to grant adequate conservation to these extremely sensitive objects.

Keywords

Conservation, preservation, anthropological objects, African weaponry, methodology.

El material antropológico en la conservación-restauración

La conservación y restauración de cualquier bien cultural debe estar basada en una metodología específica y adecuada que permita la realización del trabajo del conservador restaurador de un modo plenamente eficaz.

En el caso del material etnográfico esta metodología está claramente determinada por el carácter y el significado de las piezas a tratar.

En muchas ocasiones este significado está relacionado con características de las piezas que podríamos asociar a restos que el conservador-restaurador tiende a determinar como suciedad y que en el caso del material etnográfico da la significación plena al objeto. Por supuesto, sobre estos restos no se deben realizar ningún tipo de limpieza, o si es conveniente realizar algún tipo de limpieza ésta debe ser concreta y muy respetuosa con el bien cultural.

Un ejemplo de esto es un objeto de metal con forma de serpiente, utilizado por los yoruba en el rito de iniciación de IFA, cuyo recubrimiento de aceite y arcilla es de gran importancia como huella de uso. Estos restos deben ser respetados, sobre todo cuando es difícil que aún se conserven sobre el objeto, y pueden ser susceptibles de confundirse con algún tipo de suciedad si no se conoce su significado cultural (fig. 1).

La conservación y restauración de estas piezas se realizará desde una perspectiva en la que se consideren sus valores de uso, función original y los aspectos simbólicos asociados.

Atendiendo a esta pauta, la metodología en conservación y restauración vendrá marcada por una profunda investigación y documentación sobre el objeto y la cultura de la que forma parte, como elemento de estudio previo y fundamental ante cualquier tratamiento de conservación de la pieza.

En esta documentación el conservador-restaurador deberá trabajar de forma interdisciplinar directamente con el antropólogo o etnógrafo que sepa explicarle las características, ya sean sociales, mágicas o de otra índole que puedan aportar información para realizar una correcta conservación y restauración.

En nuestro caso, el objetivo del proyecto ha sido la conservación-restauración y almacenaje de 215 piezas procedentes de la colección de África del Museo Nacional de Antropología, debido a los trabajos de remodelación y reestructuración del almacén de la colección de África.

Aunque fundamentalmente en este caso se trata de piezas de metal, la naturaleza múltiple de los materiales que forman los objetos antropológicos hace que las colecciones, tanto por sus características materiales como por sus características de uso y función, sean extremadamente sensibles a la hora de garantizarles una óptima conservación.

Para la conservación-restauración se han tenido en cuenta factores de deterioro tanto intrínsecos: composición química, estructura, como extrínsecos: temperatura, humedad, deterioro biológico.



Figura 1. Objeto metálico con forma de serpiente. Utilizado por la etnia yoruba en los ritos de iniciación IFA. Imagen: Durgha Orozco Delgado.

La intervención realizada ha sido individualizada, eliminando las condiciones de deterioro y aplicando el tratamiento mas acorde en función de cada objeto, respetando el carácter antropológico de cada uno y en base a una serie de criterios básicos.

En cuanto al almacenaje se ha tenido en cuenta el lugar en el que iban a estar situados y las condiciones de humedad, temperatura e incluso de acidez del ambiente, así como los materiales más idóneos de conservación para este tipo de material.

Estos eran los objetivos a priori pero veremos que una vez concretados a lo largo de la realización del trabajo se han planteado varias cuestiones interesantes referidas a la conservación-restauración y almacenaje de estas piezas.

Por un lado el recubrimiento que muchas de las piezas tenían y en base a estos si es beneficioso o perjudicial la retirada de recubrimientos que pueden no resultar estéticos, pero que podrían no resultar nocivos para el metal de las armas.

Por otro lado la aplicación de capas de protección sobre los metales, siendo estos metales de carácter antropológico y teniendo en cuenta los estudios recientes realizados acerca de esta cuestión.

Como ya hemos aludido en los objetivos planteados en el proyecto, la conservación-restauración del conjunto de armas vino derivado fundamentalmente por las labores de remodelación que iban a comenzar en el Museo Nacional de Antropología.

El Museo Nacional de Antropología se inaugura en 1875 por rey Alfonso XII como Museo Anatómico, aunque popularmente se le conocerá como Museo Antropológico. Su fundación se debió a la iniciativa personal del médico segoviano Pedro González Velasco. En aquel momento las colecciones estaban formadas por objetos pertenecientes a los tres "reinos" de la naturaleza –mineral, vegetal y animal–, muestras de antropología física y teratología, así como antigüedades y objetos etnográficos, por lo que podía considerarse como un típico «gabinete de curiosidades». A su muerte el Estado compra el edificio y todas sus colecciones.

Los objetos que integran la colección de África en el Museo Nacional de Antropología proceden principalmente de aquellas zonas donde la presencia española en el pasado fue mayor y a estos hay que añadir las colecciones procedentes de viajes y expediciones científicas realizadas entre fines del siglo XIX y mediados del XX.

La mayor parte de las piezas a tratar en este proyecto son armas africanas.

Las armas para cazar o para luchar han existido en África desde los tiempos más remotos. Las más antiguas que conocemos son los puñales de sílex. Actualmente, las armas tradicionales han perdido su utilidad práctica en casi todo el continente africano. Su función la desempeñan ahora medios mecánicos más contundentes y efectivos fabricados fuera de África. Las armas tradicionales han evolucionado hasta convertirse en símbolos de prestigio o en atributos reales.

La colección de armas del Museo Nacional de Antropología esta formada por objetos realizados con diversos materiales, pero sin lugar a dudas el hierro es el metal mas utilizado para su manufactura.

El mineral de hierro es abundante en todo el continente africano y su extracción no es costosa, ya que se encuentra en la superficie. Eso contribuyó a la fabricación de armas tradicionales de metal a partir del siglo VI a. C. Las técnicas de los herreros han variado poco hasta ahora. En zonas rurales, todavía se utilizan hornos tradicionales. Consisten en agujeros en el suelo, o pequeñas construcciones redondas donde se superponen capas de mineral y de carbón.

Antes de la introducción de la moneda por los colonizadores, los pagos se hacían con otros bienes, como ganado, piezas de tejido de algodón, perlas,

conchas, sal, nuez de cola y, sobre todo, metales. Entre estos últimos, el oro era el más valioso, y se utilizaba poco. El hierro era el metal más solicitado. En la colección nos encontramos con varias piezas de estas características.

No se conservan muchas armas anteriores al siglo XIX. Los metales eran caros, de forma que cuando un arma estaba muy usada o se rompía, se fundía para aprovechar el hierro. A principios del siglo XX, las armas de fuego procedentes de Europa fueron sustituyendo a las tradicionales.

En la colección del museo tienen una importante presencia:

– Las armas relacionadas con la cultura fang.
– Armas de África del norte; fundamentalmente del Magreb (integrado por los países: Marruecos, Túnez, Argelia, Mauritania, Sahara occidental, Libia) aunque también bienes procedentes de Egipto.

Armas fang

Los fang son una etnia de la familia lingüística bantú. Se extienden por un amplio territorio que comprende el sur de Camerún, Gabón y Guinea Ecuatorial. Son fundamentalmente agricultores, aunque en otras épocas la caza también fue muy importante. Sus producciones artísticas son de excepcional belleza.

El culto a los antepasados hace que los *byeri* sean fundamentales en su arte. Se trata de esculturas de madera que se colocan sobre una caja de corteza que contiene los cráneos y otros huesos de los antepasados.

Para alcanzar un cierto grado de comprensión de la cultura de un pueblo, especialmente si su forma de vida es muy distinta a la nuestra, es indispensable conocer los elementos materiales de su cultura y la tecnología que explica como se producen. Las actividades básicas de este pueblo son la tala y el desbroce de un sector de selva para establecer los campos de cultivo, la pesca, la recolección y las artes de la talla, forja y fundición.

Se calcula que debió ser hacía el siglo XIII cuando el grupo de tribus bantú introdujeron la técnica del hierro en el África ecuatorial. Los cuales, parece ser que podrían poseer este conocimiento de la cultura egipcia.

El hierro era obtenido por fusión de minerales de pirita, que se encuentran en abundancia a ras de tierra en los márgenes de los ríos. EL metal y la escoria se extraían del mineral sometido a altas temperaturas.

La fundición era un suceso relevante en la vida del pueblo fang. Todos sus habitantes estaban implicados en él. El herrero era considerado como un potente brujo, y como tal era el encargado de dirigir la ceremonia, con invocaciones y cantos que no cesaba de realizar durante el transcurso de la fundición.

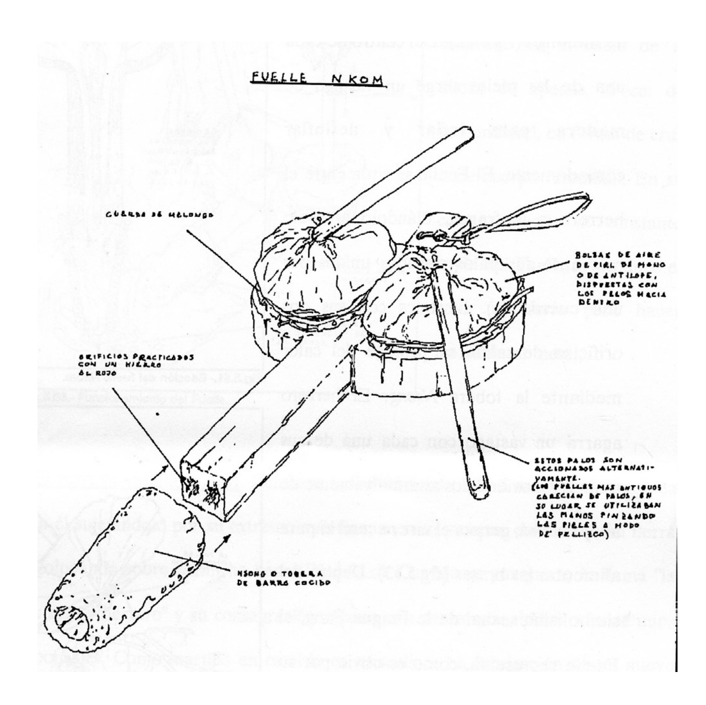


Figura 2. Fuelle Fang. Imagen: Borrego Nadal, V.

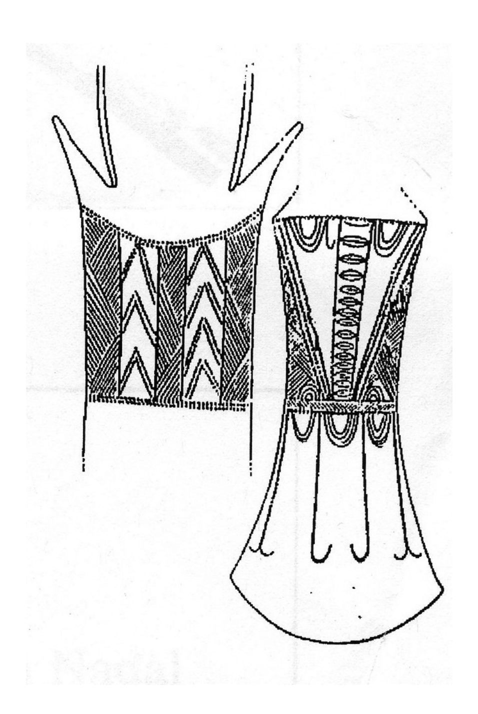


Figura 3. Detalle decoración. Imagen: Borrego Nadal, V.

El combustible provenía de troncos previamente quemados y enterrados, y como horno utilizaban un agujero que los hombres restauraban y acondicionaban durante horas, y que podía llegar a alcanzar los cinco metros de diámetro por tres de profundidad. El suelo y las paredes se aplanaban y generalmente se cubrían con una capa de arcilla. Desde el fondo atravesando las paredes hasta la superficie se excavaban unos estrechos canales que funcionaban como respiraderos para alimentar el horno con el aire de los fuelles, los cuales a veces superaban la veintena y se disponían en círculo.

Terminados estos preparativos, rellenaban el hoyo alternando capas de carbón con capas de mineral desde el fondo hasta la superficie y coronando el conjunto con un fino lecho de arena cubierto con un entarimado de troncos de bananero dejando orificios para la salida del humo y las escorias más ligeras que se desbordaban empujadas por los borbotones del metal en ebullición.

El fuego era encendido por la noche, solo se cebaba una vez y periódicamente se removía la mezcla en fusión con un gancho largo. Al cabo de unos días, agotado el combustible, abrían el hoyo y recuperaban el metal. El hierro aparecía en el fondo mezclado con escorias, o bien era recogido cuando se mantenía líquido en unos canales y enfriado con agua se solidificaba en forma de lingotes. Aún sería necesario martillearlo en la fragua para eliminar impurezas.

Una vez conseguido el metal, este se trabajará utilizando la fragua u hogar y el fuelle.

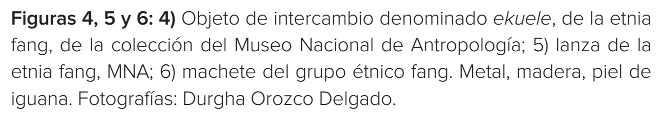
El fuelle consta de un cuerpo de madera en forma de «T» con dos cavidades simétricas en las que se acumula el aire. Las cavidades eran tapadas por unas pieles. El fuelle se sitúa entre el herrero y la fragua. La fragua consiste en un agujero excavado en el suelo de la choza de apenas 15 cm de profundidad (fig. 2).

El herrero introducía una pieza del metal en el fuego valiéndose de una tenacilla, cuando el metal se reblandece se martillea sobre una piedra o yunque, volviéndose a realizar una y otra vez este proceso hasta conseguir la pieza deseada.

Cuando la pieza está lista se procede a decorarla mediante incisiones paralelas practicadas con el cortafríos y la lima (fig. 3). Estas estrías además de decorar tienen la función de retener (por ejemplo en las lanzas) el veneno con que a menudo se embadurnaban estas armas.

El hierro constituía prácticamente la base fundamental de la riqueza debido precisamente a su aplicación directa en la circulación monetaria del *ekuele*, especie de punta de lanza usada como moneda en las transacciones comerciales y muy especialmente en el pago de las dotes de las mujeres (fig. 4).




Figuras 4, 5 y 6: 4) Objeto de intercambio denominado *ekuele*, de la etnia fang, de la colección del Museo Nacional de Antropología; 5) lanza de la etnia fang, MNA; 6) machete del grupo étnico fang. Metal, madera, piel de iguana. Fotografías: Durgha Orozco Delgado.

Otras piezas representativas, son las lanzas (fig. 5), así como el machete *Fet-Hu* (fig. 6) especie de espada corta con doble filo, arma guerrera por excelencia, cuya empuñadura de madera solía decorarse de arriba abajo con motivos incisos típicamente fang. Se guardaba en una vaina de madera, piel de iguana o nipa, también profusamente decorada.

También de guerra encontramos el hacha *Ovono-edoga* que se diferencia del hacha agrícola en que esta última raramente iba decorada (fig. 7).

Armas del norte de África

En la colección, además de armas fang, nos encontramos con un conjunto de armas procedentes de zonas del norte de África.

El llamado Magreb limitado por el mar Mediterráneo al norte, el océano Atlántico al oeste y el desierto del Sahara al sur, es una zona que ha representado un

área de intercambio cultural y religioso muy importante debido a su situación estratégica.

Los habitantes originales de esta zona serían los llamados bereberes (*imazighen*) hasta la llegada de los árabes en el siglo VII con los que comienza un periodo de arabización e islamización, lingüística y cultural.

Estas influencias históricas se reflejarán en la región en todos los aspectos, y el tecnológico será uno más.

Al igual que en otras partes de occidente el Islam se adapta, he irá absorbiendo las culturas indígenas. Así podremos diferenciar por un lado los artefactos producidos en un entorno mas urbano, en los que se observa un estilo y una iconografía mas tradicional islámica, sin que ello limite el reflejo de otras influencias históricas de la región como la migración en el siglo XV y el XVI de los moriscos de Andalucia.

Por el contrario los materiales, técnicas y patrones empleados en la artesanía de las regiones rurales de montaña, sobre todo desarrollada por los bereberes, exhibirá un enfoque menos convencional a la interpretación artística de los principios del Islam.

Así, aunque las combinaciones de colores y los elementos que embellecen los artefactos son muy diversos, existe un lenguaje simbólico común que juega un papel importante en los objetos bereberes.

Algunas de las armas que aparecen en la colección y que son característicos del norte de África son las dagas denominadas *gumia*. La *gumía* (o *khoumiya*) es el puñal tradicional de los bereberes del Magreb. Actualmente son utilizadas por algunas tribus del Atlas marroquí, más por su simbolismo de pertenencia a un grupo social e indicadora de un estatus que como arma. Se lleva visible sobre la chilaba a la altura de la cintura y con la punta de la vaina hacia delante, colgada al costado derecho por un cordón que pasa por el hombro izquierdo y se fija a las anillas de la vaina.

Básicamente consiste en una daga curva, cuyo filo principal recorre el lado cóncavo del arma. Se aloja en una vaina también curva, generalmente de madera recubierta de piel o metal y que a menudo está profusamente decorada con motivos geométricos (fig. 8).

Por otro lado es importante y también están presentes en esta colección un tipo de armas utilizadas por los tuareg. Los tuareg, son un pueblo bereber del desierto del Sahara cuya ocupación principal será el comercio. Con una estratificación social jerarquizada en la que existía una aristocracia guerrera. El herrero es una figura importante en la sociedad tuareg y la





Figura 7 y 8: 7) Hacha etnia fang; 8) puñal de brazo. Norte de África. Metal y cuero. Fotografías: Durgha Orozco Delgado.





Figuras 9 y 10: 9) *Takuba* de los tuareg, Colección MNA; 10) puñal de brazo. Norte de África. Metal y cuero. Fotografías: Durgha Orozco Delgado.

producción más genuina de éste, la que justifica su presencia en el seno de una sociedad tradicionalmente guerrera, es la de las armas: las espadas (takuba) (fig. 9), las dagas (*telek*, *elmoshi*), los puñales de brazo (*azegiz, gozma*) (fig. 10), las lanzas (*allagh*) y las jabalinas (*aganba*).

La *takuba* será el emblema indisociable de la identidad del tuareg. La materia prima antiguamente se obtenía a partir del mineral, pero desde la colonización hay gran cantidad de metales reutilizados.

Importantes también por su uso habitual como arma entre los pueblos del Sahara es la daga de brazo. Se lleva en una funda que se adjunta a la parte interna del antebrazo izquierdo por un brazalete de cuero unido a la funda del cuchillo.

Estos tipos de dagas de brazo predominan entre los tuareg y son conocidas por ellos como *telek*, aunque en otras regiones serán conocidas con otros nombres.

Por último en esta colección destacan espadas procedentes del África sudanesa de la etnia mandinga, que poseen un filo curvo y unas fundas de cuero profusamente decoradas (fig. 11).

Estas van a ser en líneas generales los tipos de armas más característicos que nos hemos encontrado en la colección.

Metodología en la conservación-restauración

En cuanto a la metodología de actuación hemos optado por un esquema sencillo en el que se vieran reflejados todos los procesos realizados sobre los bienes, teniendo en cuenta que estamos ante un proceso de reubicación de espacios de almacenaje de una colección concreta.

La finalidad de la restauración es eliminar de manera directa las causas y factores de deterioro para conseguir una adecuada conservación de los bienes, priorizando siempre la conservación sobre la restauración.

Los criterios que se van a seguir en la intervención de los materiales serán los recogidos en recomendaciones, cartas y documentos nacionales e internacionales ratificados por España:

- Mínima intervención.
- Respeto a los materiales que componen cada uno de los bienes culturales.
- Estudio analítico de los materiales que componen los bienes y de sus alteraciones.
- Trabajo multidisciplinar con los técnicos que forman parte del Museo Nacional de Antropología.
- Documentación exhaustiva de los tratamientos que se realicen. Realización de un informe en el que se especifiquen los trabajos realizados en cada bien cultural.
- Fomentar los sistemas de prevención y planes de mantenimiento.

En todo caso se respeta la calidad estética, histórica y material de los bienes culturales.

Todos los productos que se utilizarán en la intervención han sido probados con anterioridad, son estables y no cambian las características físicas ni químicas de los bienes culturales.

Y sobre todo teniendo en cuenta el criterio establecido por el carácter antropológico de las piezas, que hemos explicado al inicio del texto. En base a esto, la diagnosis de la pieza debe realizarse a partir de la documentación antropológica necesaria sobre la manifestación cultural, como elemento de estudio previo y fundamental ante cualquier tratamiento de conservación. El papel de la persona informante de la comunidad (en el caso que sea posible) será esencial para conocer los usos del objeto y sus procesos de creación, el origen de las alteraciones del soporte original y toda la carga simbólica concedida a la pieza.

Documentación

A través del estudio de las fuentes que nos proporciona el propio museo, con sus ficheros, tanto físicos como informatizados, así como documentación complementaria sobre el contexto histórico cultural de los bienes, que en este caso como hemos dicho es vital.

Documentación gráfica:

1. Realización de fotografías. Fotografía digital de todas las piezas a tratar, antes, durante y al finalizar el proceso de restauración.
2. Realización de fichas de conservación-restauración y realización de fichas DOMUS[1] (figs. 12 a y 12 b).

---

[1] DOMUS es un sistema integrado de documentación y gestión museográfica desarrollado por el Ministerio de Cultura (Subdirección General de Museos Estatales y Subdirección General de Tecnologías y Sistemas de Información). Se trata de una aplicación informática para el catálogo y gestión de los fondos museográficos y documentales de los museos.

Diagnóstico del estado de conservación de cada una de las piezas

Se comenzó por un ánalisis organoléptico y se observó que el nivel de deterioro de las piezas era muy variado.

Para clasificar y valorar el estado de conservación y la tipología de daños de los bienes se tuvo en cuenta por un lado:

1. Factores de alteración: como aquellos parámetros que inducen a cambios en las propiedades (naturales-agua- y artificiales contaminación).
2. Formas de alteración, tipología de daños identificables.

La corrosión es la principal causa de degradación del patrimonio cultural en metal, en el caso del material antropológico, como ya hemos mencionado, este difiere del patrimonio arqueológico en el que la corrosión asociada a estos metales no se desarrolla de manera tan profunda, excepto en algunos casos.

Esta corrosión vendrá determinada por una serie de factores. La presencia de polvo y suciedad superficial acumulado sobre los objetos, sobre todo debido a las características de su almacenaje antiguo (ya que aunque la colección era revisada periódicamente por la conservadora-restauradora del museo, la situación geográfica de éste en un lugar con gran cantidad de contaminación, así como el incorrecto almacenaje antiguo eran claves para fomentar la presencia de suciedad sobre los materiales) puede provocar la disminución a niveles muy bajos del porcentaje de humedad acelerando el proceso de corrosión en los metales. Aunque en nuestro caso debido a que la mayor parte de las armas estaban colocadas dentro de sus fundas, este problema lo observamos sobre todo en el material que formaban éstas, la mayoría de material orgánico, aunque también varias de metal (fig. 13).

Figura 11. Espada mandinga, colección MNA. Fotografía: Durgha Orozco Delgado.

Otra de las alteraciones características puede estar provocada por la corrosión que se puede formar bajo capas de protección sobre estos metales.

Además de la corrosión, una de las formas de alteración más usuales en este tipo de armas son las alteraciones físicas producidas por el uso; como faltas en los filos o zonas rayadas (fig. 14). Una manipulación o un almacenamiento inadecuado puede provocar variadas formas de alteración en el material orgánico que acompaña al metal que forma las armas: roturas, deformaciones, ataque biológico, y también la interacción de este material orgánico con el metal cuando comienza en este el proceso de corrosión (fig. 15).

Se ha demostrado que los microorganismos pueden provocar la corrosión de los metales. En este caso debemos, además, tener en cuenta la asociación de estos metales a materiales orgánicos cuya composición en si misma es muy susceptible del ataque de microorganismos. En la colección no hemos observado alteraciones biológicas concretas.

Además del análisis organoléptico se han utilizado técnicas auxiliares. Una serie de técnicas analíticas que nos dieran una información mas detallada de las posibles alteraciones, así como información acerca de la tecnología de las piezas a tratar, aunque es cierto que en el caso de algunos museos es bastante complicada la realización de las mismas y muchas veces los resultados llegan una vez realizado el proceso de restauración.

En este caso se intentó analizar la capa de protección que aparece en gran cantidad de piezas y estudiar si esta capa, al contrario de lo imaginado a priori y en vista del estado de los metales que la poseen, podría estar de alguna manera protegiendo las piezas de un deterioro más avanzado, o no influye en el avance de esta corrosión.

Aunque es muy difícil establecer de una manera fiable el momento en el que se realizaron estas capas, si atendemos a las informaciones del museo, parece ser que se realizarían en la segunda mitad del siglo xx, encontramos así mismo paralelos presentes en otros museos, referidos a capas realizadas sobre los metales. Este es el caso del Museo Arqueológico[2] Nacional, en el que esta constatada la utilización, por ejemplo, de goma laca como aglutinante de productos de corrosión de otros objetos, molidos y mezclado y aplicado de forma que pareciera una pátina original, o en el Instituto Valencia de Don Juan, con piezas en las que se observa la presencia de goma laca aglutinando un pigmento, y enmascarando una corrosión de capas inferiores e incluso lo que parecerían incorrectos tratamientos de restauración (fig. 16). En nuestro caso la analítica realizada determina que estamos ante un recubrimiento de aceite de lino prepolimerizado (fig. 17).

Por otro lado resultaría interesante el estudio de la composición elemental de varias piezas, información que nos podría determinar en algunos casos dudosos, la procedencia de unos u otros objetos, y por otro lado nos completaría la información tecnológica de muchas de las culturas que conforman el patrimonio armamentístico del museo, e incluso valorar si podría ser el proceso de manufactura el que determinara algunos de los procesos de alteración.

Intervenciones

El primer punto que debemos tener en cuenta antes de la realización de cualquier intervención sobre los bienes culturales, es la realización de un proceso de erradicación de cualquier tipo de ataque biológico que pueda detectarse. Teniendo en cuenta que en este caso el conjunto de piezas está formado por varios materiales –orgánicos e inorgánicos– y conociendo la sensibilidad de los materiales orgánicos al ataque biológico. Ya hemos dicho que en lo referente a la colección de armas africanas, no hemos observado alteraciones biológicas concretas. Pero debemos remarcar que esto ha sido debido a que en el Museo Antropológico el problema se aborda desde un doble plano; por un lado, mediante medidas preventivas, realizando un control periódico de las instalaciones



Nº de inventario 4939 **Museo : Museo Nacional de Antropología**

IDENTIFICACIÓN

Objeto: Cuchillo
Materia: Metal, madera, piel
Función: Utensilio de corte
Cronología:
Cultura:
Región/Area: África
Medidas: Altura: 2,7 cm; Longitud: 32,2 cm; Anchura: 20, 3 cm
Descripción:

ESTADO DE CONSERVACIÓN BUENO REGULAR MALO MUY MALO

Alteración atmosférica: En el metal, en forma de corrosión.

Alteración antropogénica:

Suciedad superficial: Polvo acumulado

Manchas puntuales:

Ataque biológico:

Corrosión: En la hoja de metal

Perdidas volumétricas:

Fracturas/ Fisuras:

Alteración cromática: Si, debido al barniz aplicado en La hoja de metal

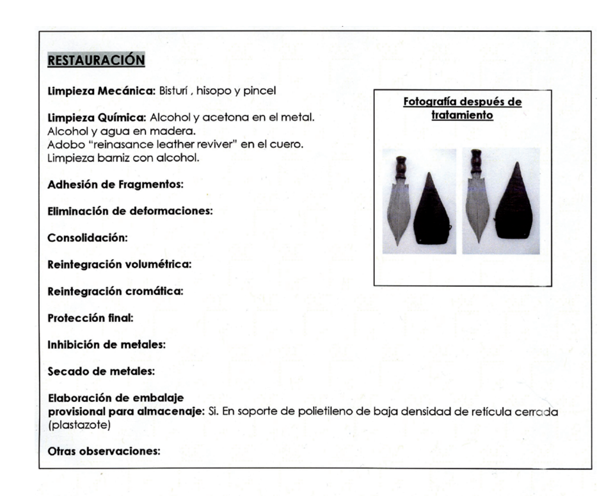
Etiquetas antiguas:

Restauraciones anteriores:

Otras observaciones:

Fotografía antes del tratamiento

Figura 12 a. Modelo ficha conservación-restauración.



RESTAURACIÓN

Limpieza Mecánica: Bisturí , hisopo y pincel

Limpieza Química: Alcohol y acetona en el metal.
Alcohol y agua en madera.
Adobo "reinasance leather reviver" en el cuero.
Limpieza barniz con alcohol.

Adhesión de Fragmentos:

Eliminación de deformaciones:

Consolidación:

Reintegración volumétrica:

Reintegración cromática:

Protección final:

Inhibición de metales:

Secado de metales:

Elaboración de embalaje provisional para almacenaje: Si. En soporte de polietileno de baja densidad de retícula cerrada (plastazote)

Otras observaciones:

Fotografía después de tratamiento



Fotografías del proceso de restauración

Figura 12b. Modelo ficha conservación-restauración.

---

² MORENO, DÁVILA. (2008): «¿Qué aporta la documentación de las restauraciones antiguas de objetos metálicos a la conservación actual?». *MetalEspaña´08:* 250-267.

para detectar el ataque de plagas y la efectividad de los tratamientos aplicados. En este sentido, el museo realiza un control periódico de plagas a través de la actuación de una empresa especializada, con un carácter general para todas las colecciones y para las instalaciones del museo, que en muchos casos son contenedores de infecciones internas que no se visualizan externamente, pero que pueden ser muy perjudiciales para los bienes culturales. Además de esto los almacenes están dotados de un sistema de medida de control de humedad y temperatura.

Y por otro lado se utilizan técnicas directas de erradicación de biodeterioro, decantándonos por la anoxia, ya que este es un sistema no tóxico, fácil de utilizar, no deja residuos, afecta a los tres estadios de los insectos y se puede utilizar con todo tipo de materiales.

Una vez erradicado cualquier tipo de deterioro biológico el proceso de limpieza será el siguiente paso en el proceso de conservación-restauración. Esta debe ir encaminada a la eliminación de la suciedad y todos aquellos productos ajenos que generen un daño o impidan el reconocimiento del objeto. En este caso y de manera general para la mayoría de los bienes de esta colección se realizó una limpieza mecánica, utilizando una microaspiración controlada, así como pinceles de punta suave. Continuándose en el caso que fuera necesario por una limpieza con bisturí y con una limpieza química, utilizando disolventes adecuados para cada caso (fig. 18).

La mayor parte de los residuos que presentaban estas armas venían derivados como hemos dicho de la acumulación de suciedad, y de la presencia de capas de protección muy deterioradas sobre la superficie de los metales (fig. 19).

Estas capas de protección, aún habiendo valorado el hecho de que podrían aparentemente no ser perjudiciales para los metales, se tomó la decisión de quitarlas, siguiendo una serie de criterios:

- Valorando el factor estético, ya que la mayoría estaban muy degradadas y aparecían totalmente amarillentas.
- Debido a que realmente no sabemos a ciencia cierta, de una manera científica, si están protegiendo el metal.
- Debemos tener en cuenta el lugar en el que nos encontramos y las características del sitio en el que se van a almacenar estos bienes. El almacén estará en todo momento controlado y estarán situadas en una zona estanca, siendo periódicamente revisadas y adscritas a planes de mantenimiento específicos concretados por los técnicos del museo.
- Se determinó que estamos ante una especie de aceite de cubrición que en ningún caso y gracias a la información del conservador de la colección estaría relacionado con la manifestación cultural de los fang.

En cuanto a la inhibición se ha valorado en este caso el buen estado de los metales (estos metales han estado en uso no hace tanto tiempo, nada tienen que ver en lo referido a los procesos de corrosión con metales de tipo arqueológico) y por ello se ha considerado improcedente utilizar cualquier producto inhibidor que pueda cambiar el aspecto de la pieza, ya que no sería necesario en ningún caso.



Figura 13. Detalle de una funda de machete, con acumulación de polvo en la superficie, colección MNA. Fotografía: Durgha Orozco Delgado.



Figura 14. Detalle de pieza con alteraciones: rayado y principio de corrosión generalizada.





Figura 15. Puñal norte de África: ejemplo de la interacción del material orgánico con el metal.

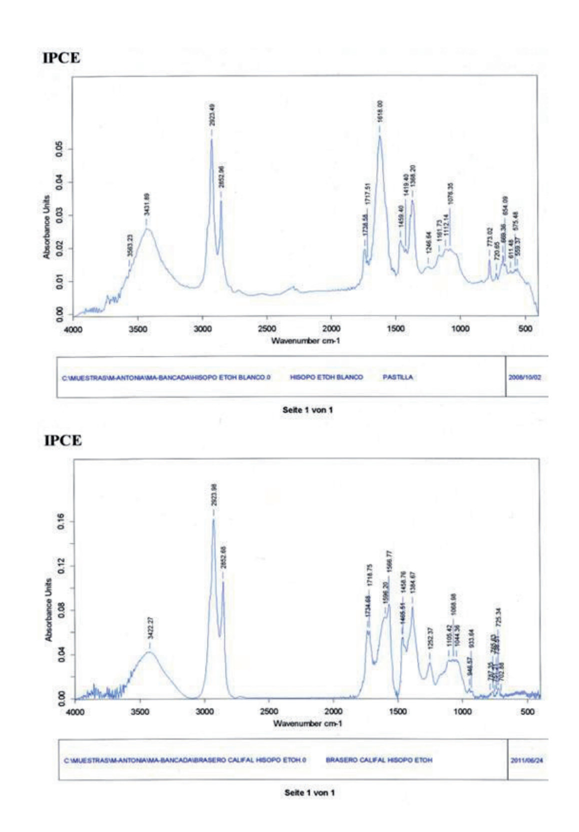


Figura 16. Espectro de IR de una capa superficial en un brasero del siglo X. Gráfico IPCE. Imagen: Durgha Orozco Delgado.

En relación a la protección y abogando al criterio de mínima intervención[3] se optó por no utilizar ningún producto específico a modo de capa sobre los bienes, ya que por un lado debido a la remodelación de los almacenes del museo existirían condiciones óptimas de conservación controladas en todo momento, y por otro lado debemos unir a esto al buen estado en la mayoría de los casos de los metales de la colección, que al ser metales históricos y no arqueológicos tienen un desarrollo de las alteraciones mucho menores. Se abogaría así, en este caso, por una conservación preventiva, y un mantenimiento óptimo de las condiciones de conservación.

Para reforzar este criterio aludiremos a las desventajas que podemos ver en las protecciones tradicionales a base de Paraloid® B72 o de cera microcristalina. En el caso del Paraloid® B72 sabemos, según estudios del proyecto PROMET[4], que el Paraloid en algunos casos puede producir corrosión filiforme a partir de productos de corrosión presentes bajo el recubrimiento, y por una inadecuada aplicación. Por otra parte la cera microcristalina, aunque en mucha menor medida que otro tipo de ceras, puede provocar adherencia de partículas de polvo que podrían ser peligrosas acelerando el proceso de corrosión.

Almacenamiento y conservación preventiva de las piezas

El almacenamiento de los bienes será el aspecto en el que profundizaremos de manera más clara, pues es determinante este punto en la conservación de

---

[3] Y a que las capas de protección en los metales están siendo actualmente revisadas en nuestro país.

[4] Proyecto PROMET: desarrollo de materiales y técnicas innovadores para el estudio y protección del patrimonio metálico. Emilio Cano, Joaquín Barrio, David M. Bastidas, Santiago Fajardo, Jose M. Bastidas, Jorge Chamón, Ana I. Pardo. Metal España 2008. PAGNS 74-78.

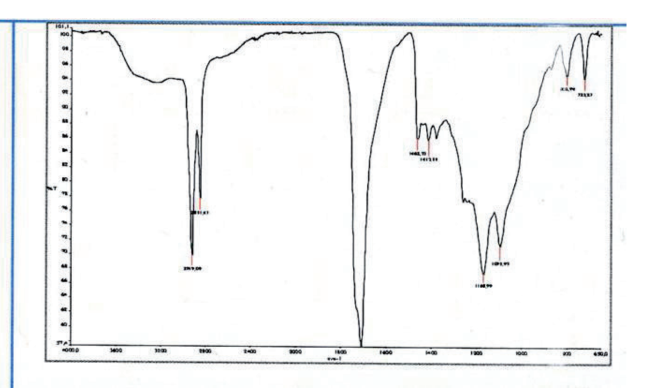


Figura 17. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por transmisión y FTIR-ATR) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) de una muestra de recubrimiento de un arma africana del Museo Nacional de Antropología. Analítica realizada por ARTE- LAB, S. L.



Figura 18. Proceso de limpieza de una de las piezas de la colección. **Fotografía:** Durgha Orozco.



Figura 19. Pieza con capa de protección envejecida, colección MNA. Fotografía: Durgha Orozco Delgado.

los objetos en museos, y concretamente en esta colección.

Existen una serie de factores que determinan la necesidad de establecer métodos correctos y adecuados para el almacenaje y la conservación preventiva de los bienes culturales, algunos de estos factores, y sobre todo los que hemos considerado teniendo en cuenta que estamos hablando de almacenaje son:

– Factores contaminantes del entorno del museo, sobre todo gases. Los ácidos orgánicos son el principal contaminante en interiores y pueden tener una serie de efectos sobre el patrimonio entre los que destaca de manera clara la corrosión de los metales.
– Polvo que puede tener un efecto de sustrato capaz de absorber humedad, corroer, aparición de microorganismos y tener un mal efecto estético. Su limpieza puede provocar abrasión y el riesgo de manipulación.
– Factores climáticos como la humedad y la temperatura, las cuales hay que adecuarlas a un nivel.
– Radiación luminosa con un riesgo reducido en almacenes y transporte, pero no en los ámbitos de exposición.
– Vibraciones que no tienen un efecto inmediato. Sus secuelas aparecen a largo plazo (excepto por seísmos).
– Plagas y microorganismos.

Ante estos factores que conllevan el deterioro de los bienes culturales se ha realizado un sistema de almacenaje que proteja a estos de un deterioro acusado

y sobre todo que consiga ralentizar este deterioro, fomentando así la conservación preventiva de los objetos.

En este caso el almacén de la colección de África del Museo Nacional de Antropología ha sido remodelado para conseguir que estas recomendaciones se cumplan consiguiendo así una óptima conservación de los objetos, mediante la utilización de:

– En el caso de los contaminantes es importante valorar que en el caso del MNA, este se encuentra en una zona urbana con una contaminación alta, con la posible presencia de ácidos orgánicos que puedan generar la aceleración de la corrosión. Se sabe que con valores de pH menores que 8, en presencia de O_2, se acelera la corrosión del hierro formándose iones ferrosos (Fe^{2+}), pero si el pH es mayor que 12 se produce también la disolución del metal, debido, en este caso, a la formación del ion hipoferrato ($HFeO_2$). Para valorar el porcentaje de acidez ambiental, se plantea interesante la presencia de sensores químicos de acidez ambiental como los que están desarrollando químicos del CSIC.
– Métodos adecuados de control de HR y temperatura, así como en el control de la exposición a la luz, cuando estos objetos son expuestos. En todo momento la temperatura y la humedad de las piezas se controla gracias a un sistema de monitorización y control ambiental Hanwell, y a Humbug Hanwell, *data-logger* de medición de temperatura y HR. En el caso de los bienes de carácter etnográfico debemos tener en cuenta un hecho fundamental que también observamos con otro tipo de colecciones, pero que en el caso de colecciones etnográficas es muy acusado; los bienes están compuestos de diferentes tipos de materiales que requieren una humedad relativa y una temperatura muy diferente, por un lado los metales con una HR baja de un 40% y por otro materiales orgánicos como el cuero que precisan una HR de un 50% aproximadamente. Ante esta situación lo más importante es mantener unas condiciones estables en todo momento, ya que son las oscilaciones las que pueden producir mayores problemas en los objetos.

Según Stefan Michalski:

> «Nótese que la mayoría de los materiales en una colección mixta caen en la categoría de sensibilidad baja y han perdurado por siglos, incluso milenios, sin los cuidados «modernos» en su temperatura de almacenamiento. Estos materiales se han preservado debido a una combinación de condiciones de temperatura moderada más la protección de la contaminación industrial, ya sea por su ubicación rural o por estar en un espacio cerrado, tales como un edificio, una caja, o la propia estructura del objeto como en la encuadernación que protege un libro».

Para paliar factores de riesgo como las vibraciones no todos los materiales resultan adecuados, algunos no son químicamente estables y se degradan liberando materias nocivas o perdiendo propiedades físicas. Se puede realizar el test de Oddy para identificar si los materiales que se van a utilizar cumplen las condiciones de estabilidad química. En este caso se utilizaron planeros estancos, dentro de los cuales se han colocado los objetos sobre planchas de espuma de polietileno de retícula cerrada (plastazote) (fig. 20), este tipo de espuma tiene las ventajas de que es química y biológicamente inerte, libre de aditivos y es buen aislante de vibraciones. Sobre estas espumas, para la colocación de los objetos, se realizaron vaciados adecuados para algunas piezas y para otras cuñas y topes del mismo material con el objetivo de que estos permanezcan estancos a los movimientos de los cajones de los planeros (fig. 21).

Por último queremos realizar una valoración de la utilización o no de agentes desecadores y agentes absorbentes de oxigeno en el almacenamiento de estos metales.

Por regla general agentes desecadores adecuados como el Art Sorb se ha venido utilizando para mantener el control de la HR en los objetos del patrimonio. En el caso de esta colección de armas el control de la humedad relativa se realizará mediante un sistema informatizado y, por lo tanto, solo se recomienda el uso de estos agentes en el caso del embalaje y trasporte del objeto y podrían utilizarse en el caso de que se produzca un aumento considerado de la humedad en un lugar concreto.

Por otro lado se ha desarrollado el uso de agentes absorbentes de oxígeno en el almacenaje de algunas piezas de metal, colocados estos en el interior de recipientes aparentemente herméticos; sin embargo consideramos que estos agentes pueden resultar contraproducentes en algún caso ya que el recipiente debemos asegurarnos que sea verdaderamente her-



Figura 20. Vista de uno de los planeros utilizados para el almacenaje. Fotografía: Durgha Orozco.



Figura 21. Detalle del sistema de sujeción de las piezas. Fotografía: Durgha Orozco Delgado.

mético, si esto no fuera así, podría provocar condensaciones y aceleración de las corrosiones en los metales. Por otro lado en el caso de este tipo de colecciones mixtas (compuestas por varios materiales) podrían resultar peligrosas para la proliferación de microorganismos, valorando además que estos absorbentes al reaccionar con el oxígeno se produce una reacción exotérmica que provoca la subida de la HR.

Es importante considerar por tanto la conservación sobre la restauración y tener en cuenta, en el caso de los materiales antropológicos, que estos tienen un origen que les aporta el significado, y el conservador-restaurador ante esto deberá realizar su labor siempre de acuerdo a este valor.

Bibliografía

Borrego Nadal, Víctor (1994): *Visión y conocimiento: el arte fang de la Guinea Ecuatorial* (en línea). Tesis doctoral dirigida por el Dr. Francisco Toledo. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en: <http://eprints.ucm.es/1717/1/AH1008401.pdf>. (Consulta: junio de 2011).

Cano, E.; Bastidas, J. M.; Lafuente, D.; Bastidas, D. M.; Criado, M., y Fajardo, S. (2011): «Corrosión y protección de metales para la construcción y el patrimonio cultural». *Ciencia y tecnología para la conservación del patrimonio cultural, Technoheritage*. Madrid: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)-CSIC.

Carmona, N.; Bouzas, V.; Jiménez, F.; Plaza, M.; Pérez, L.; García, M. A.; Villegas, M. A., y Llopis, J. (2010): «Cobalt (II) environment characterization in sol-gel thermochromic sensors» *Sensors and Actuators B Chemical*, vol. 145, p. 7.

Michalski, Stefan (2009): *Temperatura incorrecta* (en línea). Canadá: Canadian Conservation Institute. Disponible en: <http://www.cci-icc.gc.ca/caringfor-prendresoindes/articles/10agents/chap09-spa.pdf>. (Consulta: junio de 2011).

Moreno, M. A., y Dávila, C. (2008): «¿Qué aporta la documentación de las restauraciones antiguas de objetos metálicos a la conservación actual?». *MetalEspaña08, Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico (Madrid, 10-12 de abril de 2008)*. Edición de Joaquín Barrio y Emilio Cano. Madrid: C.S.I.C., UAM, pp. 250-267.

Panyella, Augusto (1959): *Esquema de la etnología de los Fang Ntumu de la Guinea Española* . Madrid: CSIC.

Spring, Christopher (1993): *African arms and armour*. London: British Museum Press.

Apuntes sobre tecnología y conservación de monedas de vellón

Enrique Echevarría Alonso-Cortés
Museo de Valladolid
echaloen@jcyl.es

Resumen

La conservación-restauración de monedas de «vellón» (aleaciones de cobre y plata en sentido amplio) implica una serie de consideraciones previas y precauciones especiales en cuanto a los tratamientos a emplear. Solo recientemente se han publicado estudios documentales sobre las técnicas utilizadas en tiempos medievales para obtener superficies enriquecidas en plata. La distinción entre enriquecimiento superficial, plateado por inmersión o con amalgama y forrado con lámina no siempre es sencilla, por lo que el paso previo sería discernir la técnica original. Posteriormente solo una mezcla de tratamientos físicos y químicos nos ha dado buenos resultados, tanto en el tratamiento de una serie de antoninianos (siglo III d. C.) como de otras monedas de vellón medievales.

Palabras clave

Vellón, aleación cobre-plata, enriquecimiento superficial, restauración, criterios.

Abstract

Conservation of currencies of «vellón» (copper-silver alloys) needs of previous considerations and precautions. Recently documentary studies have been published on the techniques used in medieval times to obtain surfaces enriched in silver. The distinction between superficial enrichment, silverplated by immersion or covered with lamina or with amalgam not always is simple, reason why the previous step would be to discern the original technique. Later single a mixture of physical and chemical treatments has given good results us, as much in the treatment of a series of antoninianos (III-IV centuries) like of other currencies of vellón.

Keywords

Vellón, copper-silver alloy, surfaces enriched in silver, restoration.

Introducción

Se conoce como vellón (o b/villon) a las monedas medievales con aleación de cobre y plata, en las cuales el porcentaje de plata puede fluctuar entre un 90% y un 20% (Roma Valdés, y Guitián Romero, 2010) aunque la apariencia general externa sea la de una superficie plateada. Como dice Torres Lázaro (1998: 18), vellón «terminó siendo un eufemismo para denominar la moneda de cobre puro, a causa de la tendencia de los poderes emisores a reducir la cantidad de plata de la aleación». A su vez, al menos desde época romana las aleaciones de algunas monedas de plata (denarios celtibéricos, victoriatos, antoninianos, etc.…) han incluido entre un 20 y un 80% de cobre en su composición (Sejas Del Piñal, 2009; Martin Gil *et al.*, 1989), dependiendo del estado de conservación de la pieza, zona y tipo de análisis, etc.

La experiencia de los restauradores, muestra que gran parte de las alteraciones de las monedas de plata vienen dadas por los productos de corrosión de cobre que solían explicarse por la presencia de impurezas en las aleaciones o por migraciones de iones metálicos desde otras piezas o del entorno del objeto enterrado. La falta de estudios sobre las tecnologías originales de dichas monedas nos impedía entender el objeto con el que trabajábamos, aunque parece que afortunadamente esto está cambiando. En fechas recientes se han publicado varios trabajos (Córdoba de la Llave, 2009; Torres Lázaro, 1998; Roldán *et al.*, 2009; Carter *et al.*, 1988) que permiten la aproximación a las técnicas medievales de fabricación a través de documentación original y su extrapolación al mundo antiguo y romano en particular. Todo ello siempre y cuando la óptica de aproximación sea integradora de las diversas fuentes de información; acercamiento que en ocasiones solo pueden realizar los restauradores acostumbrados tanto a la lectura e interpretación de listados analíticos, como a las técnicas de manufactura y restauración posteriores, o a indagar en los estados de conservación de las piezas. Dicha documentación permite considerar, en muchos casos, la moneda formada por dos estratos distintos, un núcleo de aleación intencional de cobre-plata y una superficie exterior con diversos grados de alteración hoy en día, pero con la superficie plateada en origen y que deberán ser analizadas por separado en todos los casos posibles.

En esencia lo que parece es que las técnicas de enriquecimiento superficial de los metales (tanto en dorados como en plateados) no eran exclusivas de las tumbagas sudamericanas (Echevarria, 1993: 162-163) o del *shibuichi* japonés, sino que se utilizaban habitualmente como parte del proceso general de fabricación de monedas y objetos suntuarios. Así pues, si se acepta que las monedas eran sometidas a estos procesos, es más fácil entender como las variaciones en las ligas y la progresiva sustitución del metal noble (plata en general) por el cobre, solo requería en principio más duración del procedimiento de enriquecimiento superficial.

La técnica de enriquecimiento superficial en vellones[1] constatada en los documentos, era la conocida como blanquimento o blanquición, que a pesar de estar relativamente documentada y haber continuado hasta tiempos actuales en el ámbito de la joyería artesanal, ha pasado desapercibida salvo como tratamiento último de limpieza en objetos de plata y es realizada en la actualidad con ácidos diluidos (nítrico u otros). Las técnicas medievales de blanquimento, se aplicaban generalmente a todas las monedas oficiales de plata y vellón, para eliminar los restos de fundición y manipulaciones varias, en el primer caso, y para sacar la plata o mas bien eliminar el cobre de la superficie, en el segundo. Ello ha motivado el que no aparezca claramente en la documentación lo que realmente es una técnica de enriquecimiento superficial (*surface enrichment o deplection plating*) sobre monedas de aleación plata-cobre cuyo origen posiblemente haya que buscarlo en el mundo romano. En algunos casos es posible que se haya realizado (voluntariamente o no) una técnica electroquímica asociada, ya que consta la utilización de calderas de cobre lo que posiblemente aumentaba la velocidad del proceso.

Así, durante dos épocas muy determinadas, se han producido monedas con muy poca liga de plata utilizadas teóricamente para transacciones menores y certificadas por los poderes políticos como emperadores romanos o reyes castellanos. En el caso de

[1] Real Academia de la Historia: RAH (1866), Cortes de Segovia de 1471: 816: 18. Otrosy hordeno e mando que después de asi fecha la dicha leuada el dicho mi thesorero tome las dichas monedas e las dé e entregue al blanqueçedor para que blanquezca las dichas monedas de plata e vellon, e el dicho blanqueçedor sea obligado a dar la primera blanquición perfecta a vista del ensayador e maestro e guardas e criador, e si asi non lo fizieren, quela tornen a blanqueçer a su costa e pierda los derechos que ouiere de auer, por que después que las monedas fueren monedeadas tornen a rresçebir blanquiçion postrimera, lo qual verná en toda perfiçion.

antoninianos[2] y otras monedas romanas parece que se utilizaron en todo tipo de contextos. En la España desde los siglos XIII al XVII (Fontecha, y Sanchez, 1968; García Guerra, 1998; Giraldez, 2006), sus funciones fueron muy variadas, pero para el caso que nos ocupa, su aspecto debía ser blanco plateado, y se conocieron en ocasiones como «blancas» u otros nombres. La falta de plata y por tanto de economías saneadas, influía determinantemente en la composición cuantitativa y cualitativa de las monedas, aunque la intención y el aspecto real de las mismas fuera el de una moneda «autentica de plata». Todo esto viene a cuenta del criterio que va a utilizarse para la conservación y restauración de las monedas mencionadas, que en principio variará según quien sea la propiedad o el conservador de las mismas. Dado que en la actualidad parecen ampliarse en un concepto posmoderno de la historia (Muñoz Viñas, 2002), los criterios de restauración anteriormente imperantes, así como conceptos como el de estado original, autenticidad, etc., vamos a intentar también delimitar unos criterios fruto de distintas variables.

Tecnología del blanquimento

En primer lugar habría que excluir de dicha técnica las monedas cuya capa exterior plateada está obtenida por otras técnicas que no incluyen la plata en la aleación original del cospel. El plateado por inmersión o con amalgama y los forrados con lámina no siempre son fáciles de distinguir (Feliu Ortega *et al.*, 1995; La Niece, 1993), salvo cuando aparece una discontinuidad o laguna en una gruesa lámina de plata que permite observar, a veces a simple vista el sustrato corroído, en general de cobre, bronce o latón (Sejas del Piñal, 2009: 129). Cualquiera que sea la técnica empleada, no se descarta tampoco un blanquimento posterior para su limpieza final.

El procedimiento conocido como blanquimento, blanquición o blanqueo (Córdoba de la Llave, 2009: 217-224; Torres Lázaro, 1998: T II; 534-536), era la ultima operación realizada en los talleres y casas de moneda sobre los cospeles antes de la acuñación y se realizaba presumiblemente sobre flanes ya recortados de aleación cobre-plata; estos, todavía «negros» con restos de cenizas, grasa y carbón del recocido, eran limpiados de cara a la obtención de una superficie externa plateada. La propia plata presente en la aleación era la que se intentaba «sacar» al exterior mediante la corrosión selectiva del cobre superficial, lo que se conoce como enriquecimiento superficial.

El blanquimento estricto, consistía en un ataque sobre la superficie de las monedas mediante mezclas a partir de agentes reductores como el natrón, salitre o salpetre o con tartrato ácido de potasio (heces del vino o tártaro) y sal; en una documentación de 1462 se menciona además la «sal de yniesta»[3] (Torres Lázaro, 1998: 535) como agente activo en el proceso. Con cualquiera de dichos productos en objetos con un contenido aproximado de 50% de Ag y Cu, y después de un tiempo de limpieza, se obtendrían superficies enriquecidas en plata. Los análisis de monedas de Carter *et al.* (1988), muestran cobre disperso en una fase continua rica en plata, lo que indicaría el alargamiento de la plata por un posterior trabajo mecánico (es decir, un blanqueo previo a la acuñación).

Las documentación manejada a su vez por Córdoba, y especialmente las ordenanzas de la ceca de Valencia, citan los siguientes procedimientos y materiales: hornos de leña, dos o más calderas con agua dulce en ebullición a la que se añadían dos partes de sal común y una parte de tártaro (rasura de Nápoles, «ros de bota» en catalán medieval, heces del vino en castellano: tartrato acido de potasio). Los cospeles se introducían en la mezcla hirviendo en calderas (de cobre según otras documentaciones) y se removían con palas o barras de madera hasta el blanqueo. Una vez retirados del fuego, se vertían sobre tablas horadadas dentro de cubas, recogiéndose en el fondo restos de plata con tártaro y sal. La caldera con los cospeles era luego puesta a fuego lento de rescoldo con poca agua y se removían con esponjas hasta secarlos, luego eran secados nuevamente sobre mantas o tejidos y posteriormente se realizaba un pesado y ensayado final. Parece ser que solo en 1471 (Enrique IV) se procedió a un doble blanquimento antes y después de la acuñación (Córdoba, 2009: 222-223).

Más cerca de nuestro entorno, el «Ordenamiento de Aranda» de 1462 también mencionan el método (Torres Lázaro, 1998: 535, 645). Entre otros detalles se mencionan en la documentación las cubas porta-

[2] Museo de Valladolid, Guía. 1997, 109: Tesorillo de Antoninianos, 240-267 d. C.

[3] No queda claro si se refiere a la retama o a la sal común de la salinas de Iniesta (Minglanilla, Cuenca).

doras de la blanquición (la palabra también denominaba al baño reductor), ropa especial de protección para los operarios, el triturado y cribado del tártaro, etc. Cabe mencionar que las industrias relacionadas con el tártaro, que normalmente se recogía como subproducto en las paredes de las cubas de vino, sobrevivieron hasta al menos 1924[4] y actualmente experimentan un renacer relacionado con la ecología y la sostenibilidad.

Como ya se ha mencionado, es posible el conocimiento de la interacción con las calderas de cobre para conseguir un mayor par galvánico con la ayuda de un electrolito como la sal común añadida al baño reductor de tártaro. Hemos encontrado además una referencia en técnicas de minería y platería que incluye el uso de fragmentos de cobre dentro del baño, cuando las operaciones se realizaban en vasijas de barro[5] (González Carvajal, 1832). Según Murray (2008: 62) a finales del siglo XVI, la operación de blanquimento se realizaba en la Casa de la moneda de Segovia lavando los rieles en una solución caliente con acido sulfúrico, tras lo cual se enjuagaban con agua limpia y secaban con serrín, garantizando el brillo de las monedas recién acuñadas.

La extrapolación al mundo romano de dichas técnicas ha recibido aproximaciones como la de Jelínek (2007), con reconstrucción del proceso en aleaciones cobre-plata y su enriquecimiento superficial en soluciones de tártaro a 580-650º C y de Beck *et al.* (2004) o las investigaciones de Vlachou *et al.* (2002; 2007) con revisión de técnicas de plateado –por amalgama y otras– en monedas del siglo IV. Otros trabajos (Roldan *et al.*, 2008: 98-102; Beck *et al.*, 2008) alertan además sobre la posibilidad de que las recientes limpiezas con ácidos o agentes reductores, aumenten el enriquecimiento superficial, y por tanto el porcentaje de plata en superficie, aunque no parece que tengan del todo en cuenta los tratamientos originales de las monedas ni la necesidad de limpieza para acceder a la teórica superficie original de las mismas (donde debe realizarse la lectura y supuestamente se encuentran las capas delatoras de la tecnología original). A su vez, Rueda (1991: 63) ya advertía de la posibilidad de raspar la capa de plata superficial con una limpieza poco cuidadosa. Una conclusión evidente para los restauradores es que algunas monedas pueden no resistir un segundo o tercer ataque químico después del original de manufactura.

Criterios de intervención

Aunque en arqueología cabe distinguir las verdades de la ciencia arqueológica, de las de la física y la química, la numismática comparte verdades de diversas disciplinas, incluidas aquellas del coleccionismo de origen y desarrollo. Siendo la moneda un objeto especialmente susceptible de falsificación y fraude, será difícil obtener incluso entre los coleccionistas un consenso sobre el aspecto que tenían las monedas en origen. La intención aparente en la documentación era la de conseguir la superficie brillante de los metales preciosos, aunque la corrosión posterior durante el uso y el peso delatarían posiblemente el fraude cuanta más cantidad de cobre tuvieran los vellones.

Damos por hecho y seguro que la moneda de vellón, tanto romana como medieval, era de color blanco-plateado (en contraposición al rojo metálico del cobre limpio o al verde o marrón negruzco del cobre corroído), y para esto el dato mas cierto son los tratamientos de enriquecimiento mencionados. En segundo lugar, si prevalece el criterio de autenticidad de la superficie original como marca de garantía de una verdad casi objetiva, las monedas de vellón que actualmente aparecen como verdes, negras o cubiertas de tierra, deberían aparecer una vez más blancas o plateadas a ser posible (siempre y cuando queden restos de plata metálica en la superficie). Si lo que prevalece es la conservación de las mismas, podría plantearse el mantenimiento de pátinas grises, negruzcas o violáceas, fruto de corrosiones por sulfuración o similares.

Vida de la moneda

Mi experiencia propia es que las antiguas pesetas («rubias» o «pelas») del siglo XX a veces salían de un amarillo o dorado muy brillante de unos tubos de cartón o papel enrollado procedentes de la Fábrica de Moneda y Timbre. Al cabo de un tiempo se torna-

[4] La empresa Doroteo Dávila Villalobos de Valladolid, fundada en 1890 y dedicada a la fabricación de tonelería, comercializaba todavía en 1924, «HECES Y TARTAROS» para diversos usos industriales.

[5] González Carvajal, T. (1832): Registro ...: «De Beneficiadores (perol...) (291-292) poniendola en su perfectisima blancura, motivo porque los maestros plateros hacen el blanquimento en peroles, y a falta de ellos, si es en basija de (292) barro, le echan dentro pedazos de cobre, y si se ignoraba este secreto, quede advertido que no se ignore».

ban ocres y más tarde llegaban casi al marrón oscuro (proceso constatado al menos desde 1940 a 1975, es decir aproximadamente unos 35 años). Igualmente los denarios y vellones deberían iniciar su circulación de un color plata brillante hasta llegar a varios colores gris, marrón o negruzco con el tiempo. Muy pocas pesetas (siglo XX) han llegado a mostrar productos de corrosión verde azulados de cobre salvo por contacto con vinagre y similares, por lo que tampoco cabría esperar denarios o vellones en uso con dichas alteraciones verdosas. Por ello, y observando vellones arqueológicos y descartando las alteraciones verdes, la superficie original estaría entre gris plateado y marrón negruzco, todo ello también en función del uso de la moneda (tabla 1).

Puede hacerse otra analogía. Por experiencia propia también hemos visto como una reproducción en resina de una moneda romana en una maleta didáctica, pierde rápidamente la pátina de pintura acrílica dorada cuando cientos de manos juveniles la tocan repetidamente, lo que podría indicarnos la duración media de las capas enriquecidas de plata. Sin embargo trabajamos en general con tesorillos de ocultación que han mantenido una vida media de las monedas y de sus capas plateadas y por cierto suelen aparecer en vasijas cerámicas que los conservan mejor que un entorno de tierra de excavación, normalmente más húmedo.

Así pues, los criterios básicos de restauración en este caso serian por orden de prioridad: la conservación presente y futura de las monedas, la legibilidad de cara a estudios y dataciones, adjudicación de ceca, etc., el mantenimiento de la «autenticidad» o muestra de su «estado original» (fuera este cual fuera), y finalmente criterios estéticos en los que pueden primar la belleza, tanto de la plata brillante como de la pátina grisácea o negruzca.

Tabla 1
Estados de conservación

Moneda	Color	Brillo
Flor de cuño	Blanco-plateado	B. metálico
Uso en época	Gris plateado ¿	Satinado
Ocultamiento	Negruzco-marrón	Mate: puntos blancos
Enterramiento	Verdes Cu negros Ag	Mate: marrón o negro intenso mezcla con verde/ rojizo
Tratamientos, limpieza	Plateado, gris entreverado, verdoso, marrón, negro; lagunas cobre	Según capa de protección

Empezando por la conservación de la «integridad» de la moneda o pieza, el mantenimiento de pátinas negruzcas que conserven los detalles de la superficie original debería ser obligado cuando la disyuntiva esté entre conservar o eliminar materia de la pieza de cara a ofrecer un aspecto de plata brillante. El argumento de la «plata brillante o nueva», fácilmente entendible por el publico y que es aducido por algunos conservadores, podríamos calificarlo como paternalista pero en todo caso supone una eliminación de información que no es justificable hoy en día. Además, el carácter fotosensible de la plata nos asegura futuras corrosiones y pátinas oscuras hasta alcanzar la famosa estabilidad.

Un aspecto de la limpieza de monedas que no suele comentarse es el siguiente: es bastante habitual la presencia de glóbulos de concreciones muy duras de malaquita o cuprita en la superficie de las monedas, junto a zonas superficiales casi limpias y con una pátina por ejemplo grisácea uniforme que se intenta conservar. Algunos de los glóbulos mencionados, pueden eliminarse con una muy cuidadosa limpieza profesional mecánica bajo binocular, pero otros son persistentes y solo pueden eliminarse con limpieza química, especialmente si son aplanados. La limpieza química elimina normalmente la mencionada pátina, con lo que para mantenerla solo cabría efectuar una reserva en las zonas que se quiere preservar; esto en zonas de milímetros cuadrados, lo que en ocasiones es tan inviable como tratar los conjuntos de monedas de forma individualizada.

Estado de conservación y tratamientos en dos conjuntos: antoninianos de Honcalada (280 d. C.) y vellones de Valdunquillo (siglo XIV)

Como ejemplo del estado de conservación de monedas de vellón, traemos dos conjuntos de monedas del Museo de Valladolid. Se trata de los conjunto de antoninianos (240-266 d. C.) de Honcalada (Balil, y Martin Valls, 1979) y de dineros medievales (siglo XIV) de Valdunquillo (Martín Valls, 1964), ambos en la provincia

de Valladolid. Del primer conjunto se publicaron análisis compositivos previa toma de muestras (Martín, Sánchez-Valiente, y Martín, 1991: 339-346) mientras que el segundo está en proceso de analítica.

Los 26 antoninianos de Honcalada, encontrados en 1974, y restaurados recientemente para su exposición temporal (2011), presentaban diversas patologías, entre las que pueden citarse restos de adhesivos de etiquetas, siglados con plumilla a tinta china negra y productos de corrosión de cobre (malaquita, cuprita, cloruros y/o sulfatos…) y plata (sulfuros…). Aunque alguna de las monedas presentaba altos porcentajes de plata (hasta un 40% según los análisis de muestras tomadas en zonas perimetrales), preocupaban, antes de la limpieza, las que tenían más bajos porcentajes, por la posibilidad de que los productos de alteración oscuros ocultasen superficies «peladas» de cobre sin apenas plata superficial, especialmente las monedas 5, 6, 16, 18, 20 y 24 (n.º Inv.: 9564, 13,4% Ag; fig. 1) y 25 (12,2% Ag). El tratamiento elegido fue una limpieza química con sal disódica del EDTA al 5-10% en periodos de 5-10 minutos, alternada con limpieza a bisturí bajo binocular hasta la eliminación de los productos de alteración. En alguna de las monedas mencionadas (24: 9564) (ver fig. 1) apareció la capa de cobre o aleación subyacente, sin la capa de plata enriquecida, perdida ya antes de la restauración pero oculta por productos de alteración secundaria tipo sulfuros negro-grisáceos. Como muestra, se incluye la moneda 6 (n.º Inv.: 9553) (fig. 2), que presentaba una formación globular de cuprita aplanada y cubriente en la zona central que impedía la lectura de la moneda, pero con más plata en los análisis (28,3% Ag) y en donde la formación de cuprita superficial parece haber levantado zonas de plata enriquecida. La comparación de las dos monedas podría conducir a distintos criterios de restauración de cara a la exposición de las monedas, ya que mientras en una parece



Figura 2. Antoniniano, Honcalada n.º Inv.: 9553. Antes y después del tratamiento. Fotografía: E. Echevarría.

haberse perdido cierto detalle en las formas (el brillo de la plata modifica la percepción de las formas, más definidas con pátinas gris negruzco), en otra la pátina deformante impedía una buena lectura de la pieza (no solo numismática).

Presentamos otros dineros de vellón del tesoro de Valdunquillo (Valladolid) hallado en 1928. Especialmente la moneda con nº Inv.: 6655 (fig. 3), un noven de Alfonso X de la ceca de Burgos como ejemplo de comparación con los antoninianos anteriores en cuanto a pátinas y alteraciones. Los productos de alteración son similares aunque es presumible una menor cantidad de plata en la aleación; pueden observarse zonas con el cobre o aleación de cobre presente al exterior por erosión y zonas con entreverado de plata-cuprita y/o sulfuros que proporcionan pátinas grisáceas generales (fig. 4). Junto a alteraciones fruto de la tecnología original (grietas de acuñación, etc.) se observan productos de alteración de cobre (cloruros, carbonatos, sulfatos, óxidos (figs. 5 y 6) y de plata (sulfuros,…). En otras piezas de dicho conjunto aparecen también zonas de cobre al exterior (fig. 7a) y corrosión de cobre con puntos brillantes plateados, de origen aún por definir (fig. 7b). En ellas



Figura 1. Antoniniano, Honcalada n.º Inv.: 9564. Antes y después del tratamiento. Fotografía: E. Echevarría.



Figura 3. Vellón, Valdunquillo; n.º Inv.: 6655. Anverso y reverso antes de tratamiento. Fotografía: E. Echevarría.

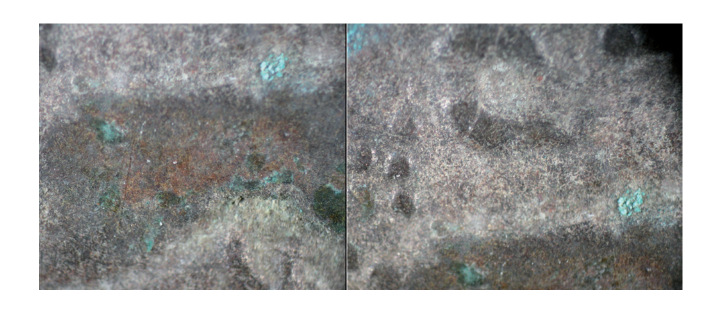


Figura 4. Vellón, Valdunquillo; n.º Inv.: 6655. Anverso: zonas con A: cobre superficial; B: plata enriquecida. Fotografía: E. Echevarría.



Figura 5. Vellón, Valdunquillo; n.º Inv.: 6655. Alteraciones: A: cloruros; B: carbonatos de cobre. Fotografía: E. Echevarría.



Figura 6. Vellón, Valdunquillo; n.º Inv.: 6655. A: plata entreverada con puntos oscuros de alteración; B: glóbulo plano de cuprita . Fotografía: E. Echevarría.



Figura 7a y 7b. Vellones, Valdunquillo: A: n.º Inv.: 6820: cobre al exterior; B: n.º Inv.: 6994: granos de plata metálica entre alteraciones de cobre. Fotografía: E. Echevarría.

se aprecia una superficie cuasi original de color gris o marrón negruzco que está en realidad formada por puntos (o líneas estructuradas en ocasiones) de color blanco plateado mas o menos brillante entreverados con otros puntos oscuros, marrón o negros, todos ellos formando una trama que colorea la moneda. No conocemos trabajos que detallen alteraciones especificas de los vellones, entre las que cabría encontrarse sulfuros dobles de plata y cobre similares a los minerales estromeyerita y mckinstrita (AgCuS).

Aunque los tratamientos están pendientes de los resultados de la fase analítica, el estado final de las más de 600 monedas conservadas en el museo dependerá de un consenso entre los distintos profesionales implicados en su custodia.

Conclusiones

A lo largo de este texto se han intentado revisar los procesos de enriquecimiento superficial en monedas de vellón, sobre los que no se había llamado suficientemente la atención o que se consideraban métodos de limpieza en monedas de oro o plata. Aun a pesar de las distintas opiniones y resultados analíticos sobre los métodos de plateado o enriquecimiento superficial de monedas de vellón y similares, se ha avanzado en el conocimiento general sobre las técnicas originales, lo que debería redundar en el cuidado tanto en las fases analíticas y de interpretación de los resultados como en las intervenciones de conservación aplicadas a las monedas. Sobre todo ello seguirá planeando sin embargo un problema de criterios respecto a como exponer moneda verdadera solo «a medias».

Agradecimientos

Miguel G. Figuerola, Antonio Bellido Blanco.

Bibliografía

Balil, A., y Martín Valls, R. (1979): «Tesorillo de Antoninianos en Honcalada (Valladolid)». *Monografías del Museo Arqueológico de Valladolid,* 4. Valladolid: Dirección General de Patrimonio Artístico, Archivos y Museos.

Beck, L.; Alloin, E.; Berthier, C.; Revéillon, S., y Costa, V. (2008): «Silver surface enrichment controlled by simultaneous RBS for reliable PIXE analysis of ancient coins». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, n.º 10, pp. 2320-2324.

Beck, L.; Bosonnet, S.; Reveillon, S.; Eliot, D., y Pilon, F. (2004): «Silver surface enrichment of silvercopper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 226, n.os 1-2, pp.153-162.

Carter, G. F.; Metcalf, D. M. J., y Gomes Marques, M. (1988): «Enriched silver coatings of some portuguese dinheiros and castilian cornados». *Problems of the medieval Coinage in the Iberian area,* vol. 3, pp. 307-314.

Córdoba de la Llave, Ricardo (2009): *Ciencia y técnica monetarias en la España Bajomedieval*. Madrid: Fundación Juanelo Turriano.

Delibes de Castro, G.; Pérez Rodríguez-Aragón, F., y Wattenberg García, E. (1997): «Fichas: tesorillo de antoninianos: 109, tesorillo de dineros medievales: 259». *Guía de colecciones del Museo de Valladolid*. Salamanca: Junta de Castilla y León.

Echevarría Alonso-Cortés, Enrique (1993): «La conservación de los materiales arqueológicos de Sipán (Perú)». *Arqueología y Conservación, Actas del curso de verano de la Universidad de Vigo (Xinzo de Limia, 6- 10 julio de 1992)*. Concello de Xinzo de Limia, pp. 155-167.

Feliu Ortega, M. J.; López de la Orden, D.; Martín Calleja, J., y Rovira Llorens, S. (1995): «Técnicas de fabricación de denarios forrados: estudio analítico y metalográfico». *Actas del I Encuentro Peninsular de Numismática Antigua. La Moneda Hispánica, Ciudad y Territorio*. Anejos AESPA, vol. 14, pp. 29-32.

Fontecha y Sánchez, Ramón de (1968): *La moneda de vellón y cobre de la Monarquía Española (Años 1516 a 1931)*. Madrid: Artes Gráficas.

García Guerra, Elena María (1998): «La moneda de vellón: un instrumento al servicio de la fiscalidad del Estado moderno castellano: las Cortes». *Cuadernos de Historia Moderna*, 21, monográfico IV, pp. 59-101.

Giráldez, Arturo (2006): «La primera globalización y un inquisidor en el Potosí de 1650. El memorial de Don Alonso Merlo de la Fuente» (en línea). *eHumanista*, vol. 172- 206. Disponible en: <http:/www.ehumanista.ucsb.edu>. (Consulta: 14 de junio de 2011).

González Carvajal, Tomás (1832): *Registro y Relación general de Minas de la Corona de Castilla. De Beneficiadores* (en línea). Madrid: Biblioteca Digital de Castilla y León. Disponible en: <http://bibliotecadigital.jcyl.es/i18n/estaticos/contenido.cmd?pagina=estaticos/inicio>. (Consulta: junio de 2011).

Jelínek, Jaroslav (2007): «Postríbrování antických rímských mincí pomocí redukce» (Silver-coating of antique Roman coins by reduction process.). Sborník z conference konzervátoru a restaurátoru, pp. 96-99.

La Niece, Susan (1993): «Silvering». *Metal plating and patination*. Edición de Susan La Niece y Paul T. Craddock. Oxford: Butterworth- Heineman, pp. 201-210.

Martín Gil, J.; Sánchez-Valiente, M., y Martín Gil, F. J. (1991): «Composición química y densidades de las monedas del tesorillo de Honcalada (Valladolid)». *VII Congreso Nacional de Numismática* (Madrid, 1989), pp. 339-346.

Martín Valls, Ricardo (1964): «Un atesoramiento de dineros medievales en Valdunquillo (Valladolid)». *BSAA Bol. Seminario de Arte y Arqueología*, XXX, pp. 249-264.

Muñoz Viñas, Salvador (2002): «Contemporary theory of conservation», *Reviews in Conservation*, 3. Lenders, pp. 25-34.

Murray Fantom, Glenn S. (2008): *El Real Ingenio de la Moneda de Segovia* (en línea). Segovia: Cámara de Comercio. Disponible en <www.camaradesegovia.es/images/noticias/Estudio% 20Ceca.pdf>. Consulta: junio de 2011).

Real Academia de la Historia (1866): *Cortes de Segovia de 1471. Cortes de los antiguos reinos de León y Castilla*, T. III. *(de 1407 á 1473)* (en línea). Madrid: Biblioteca Digital de Castilla y León. Reproducción digital de la edición de M. Rivadeneyra, pp. 812. Disponible en: <http://bibliotecadigital.jcyl.es/i18n/estaticos/contenido.cmd?pagina=estaticos/inicio>.(Consulta: junio de 2011).
— (1866): *Ordenamiento sobre la fabricación y valor de la moneda* (basado en Códice del Escorial) (en línea). Madrid: Biblioteca Digital de Castilla y León. Reproducción digital de la edición de M. Rivadeneyra, pp. 819. Disponible en: <http://bibliotecadigital.jcyl.es/i18n/estaticos/contenido.cmd?pagina=estaticos/inicio>. (Consulta: junio de 2011).

Roldán, C.; Ferrero, J. L.; Sánchez, J. A., y Ferrer, A. (2009). «Análisis no destructivo mediante EDXRF de monedas de plata acuñadas en la Corona de Aragón durante los siglos xiii y xiv». *MetalEspaña08, Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico (Madrid, 10-12 de abril de 2008)*. Edición de Joaquín Barrio y Emilio Cano. Madrid: C.S.I.C., UAM, pp. 98-102.

Roma Valdés, A., y Guitián Romero F. (eds.) (2010): «Composición metálica de las monedas leonesas y castellanas de la Edad Media». *Textos de Numismática* 1. Morabetino.es - Bubook.

Rueda Savater, Mercedes (1991): *Primeras acuñaciones de Castilla y León*. Salamanca: Asociación Española de Arqueología Medieval. Junta de Castilla y León.

Sejas del Piñal, Gema (2009): «Análisis físico-químicos». *La Ceca de Turiazu. Monedas celtibéricas en la Hispania Republicana*. Edición de Manuel Gozalbes Fernández de Palencia. Valencia: Diputación de Valencia, pp.125-131.

Torres Lázaro, Julio (1998): *Ordenanzas medievales sobre fabricación de moneda en Castilla. Edición y análisis del vocabulario técnico*, Tesis Doctoral dirigida por J.M. Ribera Llopis. Departamento de Filología Románica. Universidad Complutense de Madrid.

Vlachou, C.; Mcdonnell, J. G., y Janaway, R. C. (2002). «Experimental investigation of silvering in late Roman coinage». *Materials issues in art and archaeology* VI, *Materials Research Society Symposium Proceedings (November 26-30, 2001)*. Edición de Pamela B. Vandiver, Martha Goodway y Jennifer L. Mass. Boston, Massachusetts, USA: Materials Research Society, pp. 461-469.

Vlachou-Mogire, C.; Stern, B., y Mcdonnell, J.G. (2007): «The application of LA-ICP-MS in the examination of the thin plating layers found in late Roman coins», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B 265, pp. 558-568.

Corrosión en cobre dorado de cultura Vicús (0 a. C. - 700 d. C.)

Sara Montero Moure
Restauradora
sara.montero.m@gmail.com

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de ochenta y cinco lentejuelas y un fragmento de corona. Ambos objetos son de cobre dorado.

Las lentejuelas tienen diferentes características, por ejemplo algunas tienen adherido tejido del enterramiento. Estos tejidos son los únicos que se conservan de la tumba 11 de Vicús IV.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las corrosiones del cobre con pocos medios y proponer una intervención y un almacenaje que mejore las condiciones actuales.

Abstract

This work is about the study of eighty-five sequins and a piece of a crown. Both objects are made with golden copper.

The sequins have different features, for example some sequins have adhered tissue for the excavation. These tissue are the only one that conserved from the tomb 11 of Vicús IV.

The objective of this work is the study of the copper corrosions with few resources and propose an intervention and an storage to get improve current conditions.

Palabras clave

Corrosión, obre dorado, textil, propuesta de intervención, almacenaje.

Keywords

Corrossion, golden copper, tissue, intervention proposal, storage.

Contexto de la excavación

Documentación de la excavación

Este trabajo se centrará en el estudio de un conjunto de lentejuelas y un fragmento de corona que pertenecen a los fondos de Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú y se corresponden son los números de registro M-2807 y M-9672, respectivamente.

Estas piezas fueron extraídas de una excavación ubicada en la costa norte del Perú, en la actual región de Piura, desierto de Sechura, Vicús IV, zona «El Ovejero» o Yécala, situado a 6,5 km del Cerro Vicús.

La excavación se llevó a cabo durante el verano de 1964 por Carlos Guzmán Ladrón de Guevara y José Casafranca, por encargo del Gobierno peruano, ya que en esa zona se había detectado una intensa actividad de huaquería (saqueo de piezas). Debido a la gran cantidad de piezas desaparecidas no ha podido realizarse una datación precisa de los siglos en los que se desarrolló la cultura Vicús.

Durante el periodo de tiempo mencionado se excavaron 41 tumbas, en ninguna se ubicó el cadáver del enterramiento y hay diferencias notables en la cantidad y calidad de las piezas que se depositaban como ofrenda al muerto.

Las piezas estudiadas en este proyecto pertenecen a la tumba 11 que, con 9 metros de profundidad, fue en donde se encontraron los objetos más relevantes, que se corresponden con una única cerámica y numerosas piezas metálicas que pueden dividirse en dos grades grupos: instrumentos y adornos.

El grupo instrumentos está formado por objetos de cobre (posiblemente de fundición por molde) de uso cotidiano como arpones, punzones, cinceles, porras, hachas y ganchos. La técnica del cobre dorado se reservaba para el grupo adornos constituido por máscaras, narigueras, orejeras, penachos, fundas de bastón, coronas, instrumentos musicales y lentejuelas.

Características del desierto de Sechura

El suelo del desierto de Sechura se corresponde con un suelo arenoso que se caracteriza por la alta permeabilidad, buena aireación, pocos nutrientes y poco almacenamiento de agua. Su composición es a base de cuarzo (Si_2O). Estas propiedades dificultan la proliferación de flora y fauna, por lo tanto no hay materia en descomposición y la porción de humus es menor del 1%.

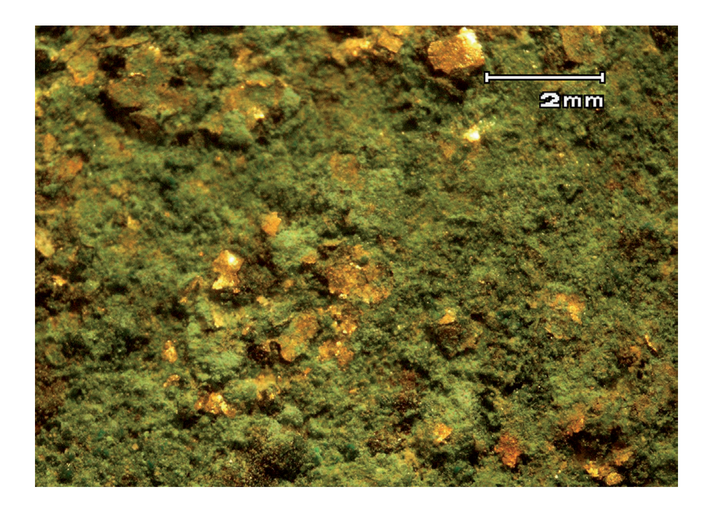
El clima del desierto tiene como principal característica la escasez de agua y lluvias; sin embargo, en este caso cuenta con la excepción del fenómeno del Niño que provoca lluvias torrenciales. Estas abundantes precipitaciones favorecen un proceso de lavado inverso, es decir, el agua penetra en el suelo arenoso y debido a las altas temperaturas y a la buena ventilación se produce una evaporación brusca que arrastra sales del suelo hacia la superficie. Durante este ascenso las sales que formaron una disolución con el agua entran en contacto con las piezas enterradas favoreciendo los procesos de corrosión.

Tecnología

Tecnología de la metalurgia y la orfebrería

Los metales más utilizados en la cultura Vicús son el cobre (tanto en piezas de fundición por moldes como en piezas martilladas), plata y oro.

- Minas: la falta de datos sobre minería prehispánica imposibilita afirmar rotundamente la procedencia de los metales empleados en la cultura Vicús, incluso hoy en día el potencial minero de Piura no está totalmente definido, por lo que simplemente se esbozará su posible origen.
  En la actualidad existen en la región de Piura diferentes zonas de extracción entre las que destacan El Páramo, Tambo Grande y Totoral, de donde se extrae principalmente Sulfuro de cobre (en forma de Calcosina y Covelina: Cu_2S y CuS), Sulfuro mixto de cobre y hierro (Calcopirita: $CuFeS_{2)}$ y Sulfuro de hierro (Pirita: FeS_2).
  Es frecuente la presencia de plata en yacimientos de de cobre en forma de sulfuro (Argentita y Proustita: Ag_2S y Ag_3AsS_3).
  El oro se obtiene de modo nativo de los ríos Quiroz y Huacabamba.
- Elaboración y fundición del cobre: para obtener el cobre es preciso un proceso de transformación de mineral a metal y una fase de refinamiento que se desarrolla del siguiente modo: se excava un hoyo en la tierra que se recubre de



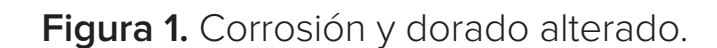

Figura 1. Corrosión y dorado alterado.



Figura 2. Unión con lengüeta y lentejuela.

arcilla formando la base. Esta arcilla se estira forrando las paredes de hoyo hasta unirse y cerrar el hueco. En la parte superior se dejan orificios de diferentes tamaños que sirven para introducir el mineral pulverizado y para el soplado con cañas de 4-5m rematadas en toberas. Otro orificio se tapa y se destapa para controlar la entrada de aire. Luego se encienden los fogones, en los que posiblemente se usó como combustible madera de algarrobo. El resultado de este proceso es la formación de perlas de cobre con material inservible que se separa moliendo las perlas en batanes. Después el cobre se funde formando la torta metálica.

La forma final del objeto de cobre se consigue por martilleo en caliente o fundiendo el metal para vaciarlo en moldes. Aunque hay evidencias del uso de moldes no se conserva ninguno de cultura Vicús.

– Dorado: tanto la corona como las lentejuelas son piezas de cobre dorado. Sobre el tipo de dorado que se aplicó existen diferentes teorías, aunque por alguna de las alteraciones que presenta, como el desprendimiento de la lámina, puede que se trate de un dorado por lámina. Es una técnica similar al pan de oro ya que se forma una lámina final de oro que luego se aplica sobre el metal caliente.

Como se ha expuesto anteriormente el cobre dorado se reserva a objetos de carácter ornamental, esto explica la gran cantidad de lentejuelas realizadas con esta técnica encontradas en la tumba 11 de Vicús IV. Estas lentejuelas decorativas tenían dos finalidades, por una parte producían variedad de sonidos con el movimiento, y su brillo era un símbolo de majestuosidad para quien lo portaba. Se constató el uso de lentejuelas doradas tanto en coronas como en trajes, lo que justifica la presencia de restos textiles en la tumba (fig. 1).

– Uniones: las uniones de las piezas metálicas Vicús son uniones mecánicas, no se emplea la soldadura. Las coronas se cierran con lengüetas y las lentejuelas se sujetan con pequeñas piezas metálicas similares a alambres (fig. 2). Para colo-



Figura 3. Tejido llano 2×2, hilo con torsión en Z.

car una lentejuela se hacen dos perforaciones en la corona tras el dorado, por una de ellas se hace penetrar el alambre, se introduce la lentejuela y se hace pasar por el oro orificio; finalmente se dobla el metal en la parte posterior de la corona, cerrándolo a modo de pestaña. Para evitar el roce del metal con la cabeza las coronas se revestían con un almohadillado de tejido y un alma de madera.

Tecnología del textil

– Obtención del algodón: los tejidos conservados de cultura Vicús se corresponden con textil a base de algodón y, al igual que en el caso de los metales, no hay datos suficientes para verificar la presencia de plantaciones de algodón en las cercanías del cerro Vicús, aunque en la actualidad Piura es una región productora de dicha fibra.
  El algodón es una fibra que se desarrolla en las células epidérmicas de la planta del mismo nombre y pasa por distintas fases de crecimiento hasta estar lista para ser hilada: primero se establece el cultivo, en este momento tiene lugar la germinación y el crecimiento inicial, luego se forman las estructuras y unos 100 días después de ser plantado, el algodón llega a la fase de maduración. El algodón se forma en un proceso escalonado, así que la recolección de la fibra se lleva a cabo por fases de forma manual. En general las fibras obtenidas tienen una longitud de 20-44 cm, calibre de 15-25 micras y peso de 4-10 gramos. En cuanto al color las fibras de algodón cultivadas en Perú presentan tonos blancos y marrones.
  Tras la recolección las fibras de algodón reciben una serie de tratamientos hasta estar listas para ser hiladas: primero se separan las fibras de las semillas (desgranado) y luego se cardan para limpiar las fibras y se disgregan en capas individuales para conseguir fibras paralelas durante el proceso de peinado. Cuando las fibras están listas para ser hiladas se transforman en un hilo enrollándolas sobre un huso.
  Las fibras obtenidas después de este proceso podrían ser teñidas, aunque no hay evidencias del uso del color o no se ha conservado.
  Este trabajo culmina con la formación del tejido, para ello se emplea un telar de cintura que está formado por dos barras transversales, uno de los extremos se une a un poste y el otro se ata a la cintura del tejedor que hará su labor sentado. Perpendiculares a las barras se colocan los hilos de urdimbre que son cruzados mecánicamente por la trama.
– Características de hilo y tejido: tanto los hilos como los tejidos presentan una tonalidad marrón, posiblemente debida al color original del algodón. En cuanto a los hilos se han encontrado torsiones tanto en S como en Z.
  Todos los fragmentos de textil conservados se corresponden con un tejido llano 2×2 en los que la trama y la urdimbre tienen el mismo calibre (fig. 3). Sin embargo, la lentejuela B13 (lentejuela con impronta textil) muestra huellas de contacto con otro tipo de tejido llano, en este caso 1×1 en el que la trama tiene un calibre menor que el de la urdimbre.

Diagnosis

Descripción de las piezas

Las piezas catalogadas con el número de registro M-2807 se corresponden con 10,219 kg de lentejuelas de cobre dorado, todas ellas de tipología circular, aunque de diferentes diámetros, y con perforaciones en la zona superior.

Debido a que el estudio de todas estas piezas resultaba inabarcable, se seleccionaron ochenta y cinco lentejuelas poniendo atención en formar un conjunto heterogéneo. Este grupo de lentejuelas se divide, a su vez, en cinco subgrupos con diferentes características, denominados como subgrupo-A, subgrupo-B, subgrupo-C, subgrupo-D y subgrupo-E. Para facilitar la identificación de cada una de las piezas estudiadas se acompaña a la letra de su subgrupo por un subíndice numérico.

– Subgrupo-A → 32 lentejuelas con textil y corrosión (fig. 4).
– Subgrupo-B → 14 lentejuelas con impronta textil y corrosión (fig. 5).
– Subgrupo-C → 14 lentejuelas con corrosión.
– Subgrupo-D → 5 lentejuelas adheridas entre sí por la corrosión.
– Subgrupo-E → 20 fragmentos de lentejuela.



Figura 4. Imagen general del Subgrupo-A.

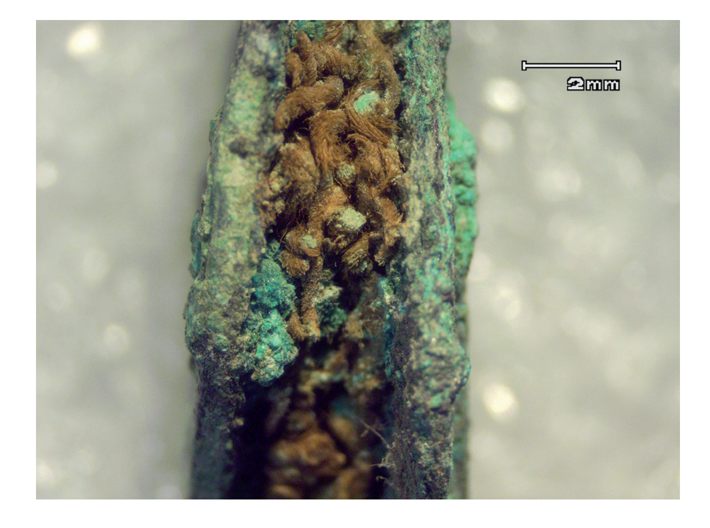


Figura 5. Tela y corrosión en la lentejuela A10.



Figura 6. Fragmento de corona.

La pieza catalogada como M-9672 merece una descripción especial ya que además de metal y textil se encontró en ella una porción de alma de madera. Esta pieza no está adherida al metal por lo que originalmente pudo haber pertenecido a otra corona o simplemente haberse desprendido con el paso del tiempo.

Sin embargo, se conservan entre las corrosiones del cobre hilos que pertenecen al recubrimiento textil inicial. Este fragmento de corona remata en cinco penachos que se subdividen en tres extensiones. En el primer penacho se conserva el arranque y el inicio de las extensiones, el segundo penacho está entero, en el tercer penacho falta la tercera extensión y del cuarto y del quinto penacho sólo se conserva el inicio el arranque (fig. 6).

El ancho máximo y mínimo de esta pieza es de 223 mm en la zona superior y 143 mm en la parte baja, mientras que el alto máximo y mínimo es de 174 mm en los penachos y 64 mm en donde faltan los penachos.

Estado de conservación del metal. Examen y análisis: alteraciones estructurales y alteraciones químicas

Debido a la escasa documentación accesible de la excavación no hay datos sobre el estado de las piezas en el momento de la extracción. Sin embargo, se puede deducir que el cambio al medio aire y el mal almacenamiento de las piezas durante décadas aceleraron el proceso de corrosión de las mismas.

Después de ser extraídas de la excavación las piezas fueron trasladadas al Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú; aunque no hay datos sobre las fechas exactas en las que se produjo el traslado ni documentación gráfica. En 1979 las piezas fueron trasladadas de nuevo, esta vez por motivos de seguridad, el destino fue el Banco Popular del Perú donde permanecieron hasta que en 1992 volvieron al Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú, donde se encuentran en la actualidad. No hay ninguna publicación o texto de archivo que haga referencia al estado de conservación de las piezas durante su estancia en el Banco Popular del Perú; sin embargo, fuentes orales confirman que las piezas habían sido almacenadas inadecuadamente y sin ninguna medida de control ambiental.

– Alteraciones estructurales: de las piezas estudiadas veintitrés de ellas son fragmentos (la corona M-9672, la totalidad del subgrupo de lentejuelas E y las lentejuelas A15 y C13). Todas las piezas del subgrupo-E, excepto E1, E2 y E9, presentan fracturas rectas y afiladas, demasiado uniformes para haber sido provocadas por la corrosión, por lo que es probable que sean fracturas mecánicas, resultado del golpeo entre las piezas, debido al mal almacenaje ya que todas las lentejuelas catalogadas como M-2807 se guardan en dos bolsas de plástico sin ninguna protección.

Examen global, rayos X: La lentejuela C8 y el fragmento de corona tienen fracturas internas. En el primer caso se trata de una fractura que atraviesa la lentejuela de forma diametral, esta alteración puede apreciarse con un examen organoléptico ya que se encuentra en la superficie del metal sin llegar a causar daños estructurales ni pérdida de material. Sin embargo, el fragmento de corona presenta numerosas fracturas que dañan su estructura, llegando incluso a la pérdida de material. La esquina inferior izquierda de la pieza, situada al lado de una falta de material, está rodeada de tres grietas que producen un estado muy delicado, está a punto de desprenderse. En la esquina inferior derecha hay una gran pérdida de material en la que también confluyen varias fracturas, dejando una porción de metal con un punto de contacto mínimo. En los penachos hay algunas grietas que apenas causan daños estructurales en comparación con los anteriores. El fragmento catalogado como M-9672 estaba originariamente decorado con ochenta y siete lentejuelas, de las cuales treinta y tres pertenecían a los penachos, aunque sólo se conservan dos lentejuelas en su posición original; la primera se ubica en el arranque de la segunda extensión del tercer penacho, la otra lentejuela está en la corona, justo por debajo de la primera lentejuela mencionada. La totalidad de las perforaciones donde se colocan las lentejuelas conservan la pieza de unión, aunque en ningún caso está entera, siempre son pedazos del sistema de unión original (fig. 7).

Otro dato destacable es que después de someter a todas las lentejuelas y al fragmento de corona a un examen con Rayos-X se determinó que todas las piezas conservaban su núcleo metálico.

– Alteraciones químicas: todas las piezas estudiadas presentan algún tipo de alteración por corrosión, respecto a esto pueden dividirse en dos grandes grupos: piezas con oro estable y piezas con oro inestable.

A grandes rasgos, las piezas con oro estable están compuestas desde el centro hasta el exterior por un núcleo de cobre (ej. en el caso de la lentejuela C1 este núcleo tiene un espesor de 280μm), seguido de una capa de oro, la siguiente capa se corresponde con una pátina de cuprita y la última capa está formada por carbonatos, pudiendo aparecer puntualmente concreciones de arena.

En el caso particular de las lentejuelas C7 los carbonatos formaron un agregado masivo, mientras que en la lentejuela C12 los carbonatos se presentan formado un hábito acicular (fig. 8).

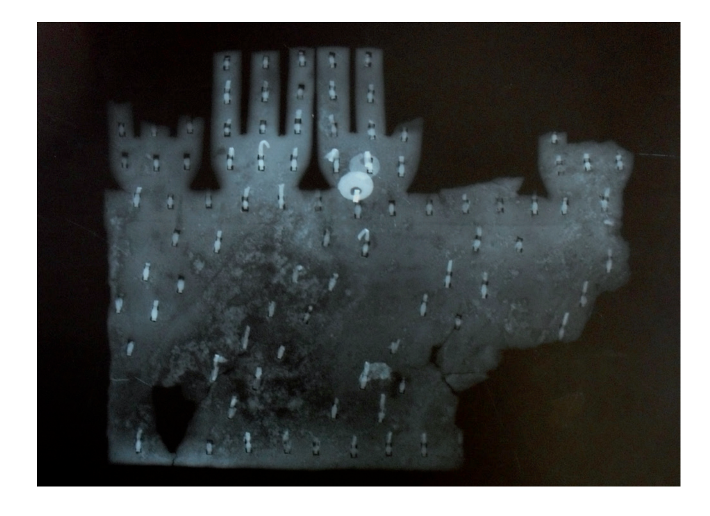


Figura 7. Radiografía de la corona.

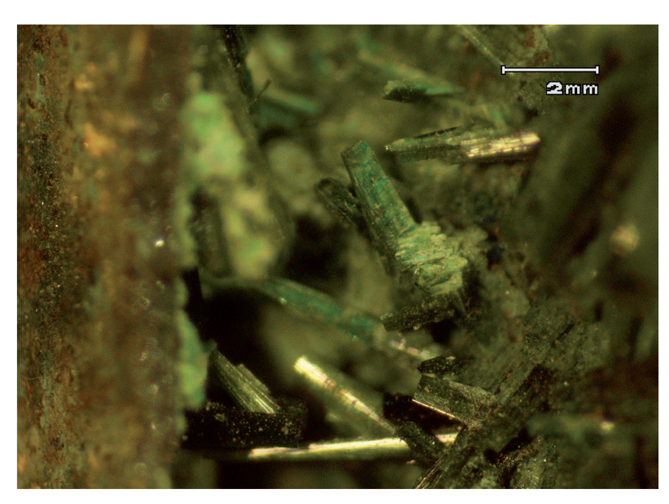


Figura 8. Lentejuela C12.

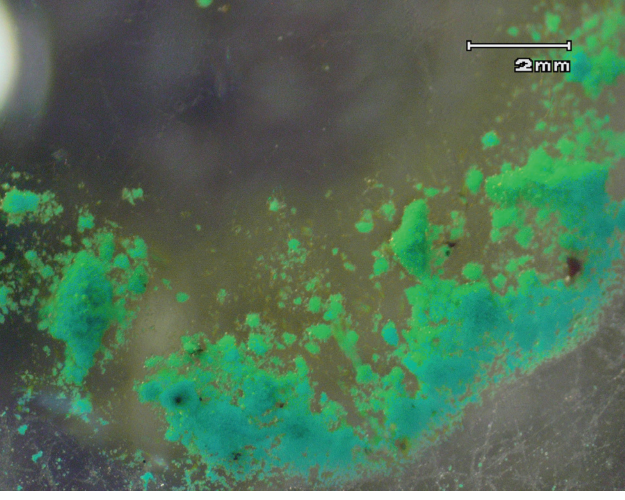



Figura 9. Análisis en C1 .

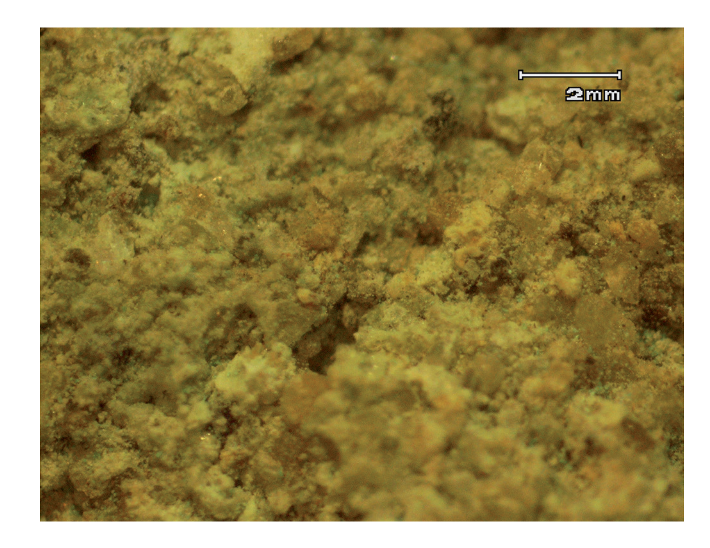


Figura 10. Arena en C2.

Las lentejuelas con oro inestable se caracterizan por la presencia de un núcleo de cobre, no existe la pátina de cuprita y el oro está levantado con carbonatos formados por debajo y por encima de esta lámina.

Exámenes puntuales, microanálisis a la gota: Siguiendo el caso de la lentejuela C1 se tomó una muestra de la superficie, la corrosión presentaba un aspecto pulverulento, grueso y poco adherido, de tonalidad verdosa. En esta muestra se efectuaron microanálisis para la determinación de carbonatos, cloruros y sulfatos.

- Determinación de carbonatos con HCl 1:1 → negativo, no se produjo efervescencia, la muestra se disolvió.
- Determinación de cloruros con HNO_3 y AgNO → negativo, no se formó un precipitado de AgCl.
- Determinación de sulfatos con HCl y $BaCl_2$ → negativo, no se formó un precipitado de $BaSO_4$.

Finalmente se calentó una muestra problema a 60º C durante 30 minutos y se repitió la prueba de carbonatos, en este caso el resultado fue positivo. Se concluye que la primera determinación fue un falso negativo al estar la muestra demasiado hidratada. Para verificar el positivo se comparó la muestra problema con un patrón de malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$), confirmando así el positivo en carbonatos.

La lentejuela C2 presentaba una capa superficial granulosa, poco adherida y de color verde-amarillento. Después de tomar una muestra se hizo una determinación para carbonatos siguiendo el mismo procedimiento que con la muestra anterior. En la muestra problema se produjo una leve por la presencia de carbonatos, después de esto quedaron en el portaobjetos unos restos granulosos, transparentes y ligeramente amarillentos a los que el ácido clorhídrico no había afectado. Se observaron estos restos de la muestra problema en el microscopio y se concluyó que era

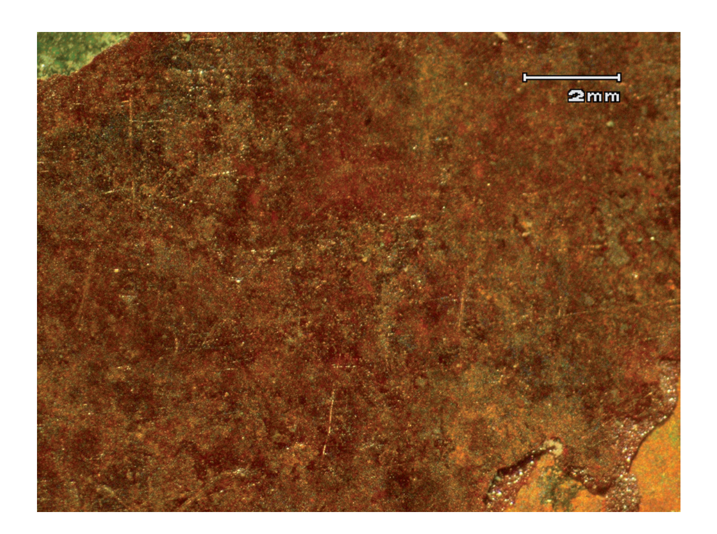


Figura 11. Cuprita en C6.

cuarzo (Si_2O) procedente de la arena del enterramiento que se había compactado con los carbonatos de cobre.

De la lentejuela C6 se tomó una muestra de una zona lisa, dura, bien adherida y de color rojo-negro. Se pulverizó la muestra problema y se determinó por comparación con una muestra patrón que se trataba de cuprita. En esta lentejuela no había carbonatos en la superficie, posiblemente se desprendieran mecánicamente por un golpe (figs. 9, 10 y 11).

Cámara de humedad: El subgrupo-E fue sometido a una cámara de humedad durante 24horas para averiguar si existían focos de cloruros activos. En las 20 piezas de subgrupo-E sólo hubo un positivo en el fragmento de lentejuela E8 (fig. 12).

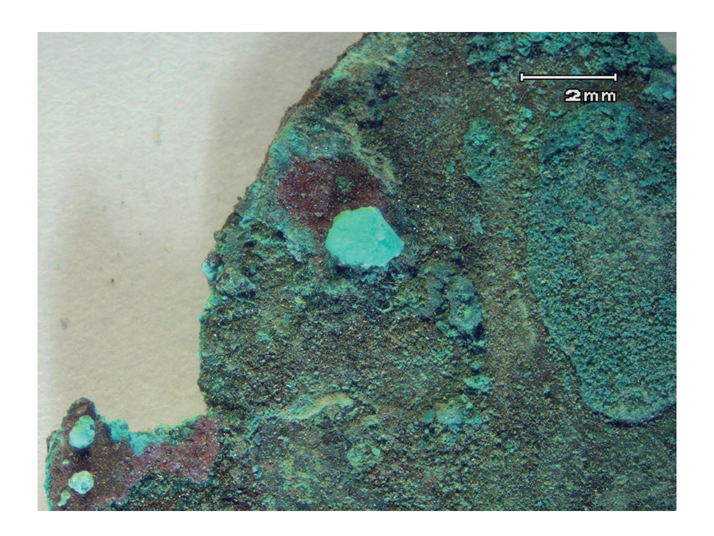


Figura 12. Cloruro de cobre en E8.

Estado de conservación del textil. Examen y análisis

El porcentaje de material textil conservado de la tumba 11, Vicús IV es mínimo en comparación con la cantidad de metal que se ha encontrado, de lo que se deduce que las condiciones del enterramiento no fueron favorables para este material. Además, todos los fragmentos de tejido conservados se encuentran unidos a lentejuelas por la corrosión del cobre.

Para determinar el tipo de fibra del que están compuestos estos fragmentos se realizó la prueba de combustión por la que se determinó su origen vegetal, ya que la muestra continuaba ardiendo al retirar la llama, desprendiendo una ceniza gris y olor a papel quemado por el alto contenido en celulosa. Después de esto se comparó la muestra problema con una muestra patrón confirmando el origen vegetal y determinando que se trataba de algodón. El calibre de las fibras analizadas varía de 12 a 15 µm (fig. 13).



Figura 13. Tejido adherido a una lentejuela.

Estado de conservación de la madera. Examen y análisis

La madera encontrada no presenta ningún ataque de xilófagos, ni de pudrición por hongos, tiene manchas superficiales por la corrosión del metal y ha perdido el agua estructural de su composición. Se tomó una muestra de madera para observar el corte transversal, perpendicular y radial; se hidrató con agua y etanol al 50% durante 24 horas para poder compararla con una



Figura 14. Madera analizada.

muestra patrón de totora. Este examen no fue concluyente ya que el mal estado de la muestra no permitió apreciar diferencias o similitudes con el patrón (fig. 14).

Propuesta de tratamiento

Las lentejuelas analizadas en este proyecto suponen una cantidad mínima del total de las piezas catalogadas como M-2807, por lo que la propuesta de tratamiento, que se expone a continuación, tiene un carácter meramente orientativo sujeto a modificaciones, según las necesidades de cada una de las lentejuelas.

Limpieza

- Piezas con oro estable: se propone una limpieza con EDTA al 4% aproximadamente en agua desionizada, aplicándolo en gel para evitar la excesiva penetración, y combinando con limpieza mecánica; el tiempo de aplicación del producto variará en función del grado de adhesión de la corrosión. Posteriormente se neutralizará con agua desionizada y etanol al 50% y se secará en una estufa a 60-70º C durante 30 minutos y se almacenará con gel de sílice.
- Piezas con oro inestable y/o textil: limpieza mecánica superficial poniendo atención en no desprender el oro o perder los restos textiles.
- Piezas con impronta textil: limpieza mecánica muy suave (pincel), para evitar la pérdida de la impronta textil, ya que debido a la escasez de tela conservada puede servir como ejemplo de tejido Vicús en estudios posteriores.
- Madera: limpieza superficial con pincel. Si fuera necesario se insistiría puntualmente con etanol.

Sellado/eliminación de cloruros

Para las piezas con evidencias de focos de cloruros activos, con oro estable y sin textil adherido, se recomienda la eliminación por baños de B70; mientras que en piezas que no soporten el baño o con pequeños focos el tratamiento aconsejado sería un sellado puntual por el método organ (óxido de plata).

Finalmente se propone utilizar cámaras de humedad de 24 horas, en grupos de piezas controladas, para verificar que no se mantienen los focos activos.

Sentado del oro

En caso de ser necesario hacer un sentado del oro se propone aplicar una resina termoplástica tipo Paraloid B-72© al 5% en etanol. Si fuera necesario podría aplicarse una presión moderada sobre la pieza para facilitar la correcta adhesión, interponiendo papel melinex©.

Inhibición

Una vez que las piezas estén limpias se optará por la aplicación de BTA© como inhibidor intentando evitar el contacto del producto con los textiles.

Reintegración estructural

Se propone reforzar las grietas de corona M-9672 y de la lentejuela C8 mediante la inyección de Paraloid B-72© al 5% en etanol. En principio no se contempla la posibilidad de reintegrar formalmente las faltas de la corona o de las lentejuelas, ya que en ambos casos se conservan muestras de su tipología que nos ayudan a entender cómo eran estas piezas en origen. Respecto a las lagunas de la corona reintegrarlas no mejoraría demasiado su estructura.

Protección

Se recomienda la aplicación de Incralac© aplicado con brocha suave, poniendo especial atención en que no exista contacto con los restos textiles. En las lentejuelas con impronta textil se optará por la aplicación del mismo producto, pero en forma de aerosol para no dañar la huella del tejido.

Propuesta de tratamiento

Condiciones actuales de almacenaje

En la actualidad las lentejuelas catalogadas como M-2807 se corresponden con 10,219 kg de lentejuelas almacenadas en dos bolsas de plástico. Para facilitar su identificación estás bolsas tienen una etiqueta de papel (material orgánico e higroscópico) escrita con bolígrafo (tinta ácida) en contacto con los metales. A

su vez estas bolsas se ubican en una bóveda aislada de radiación solar y con condiciones de humedad relativa y temperatura controladas. Esta bóveda está provista con estanterías metálicas abiertas y con módulos de cajones perforados para evitar la formación de microclimas en su interior. El fragmento de corona M-9672 se almacena en uno de estos cajones junto con otras piezas de cobre dorado, separadas unas de otras por capas de papel de seda.

Condiciones ideales de almacenaje

Las condiciones ambientales ideales para la conservación del metal pasan por mantener estables los parámetros ambientales, sin fluctuaciones de humedad relativa y temperatura, éstas deberían mantenerse en 20º C y 45% HR aproximadamente ya que las variaciones bruscas y continuadas de estos parámetros suponen la activación o aceleración de diferentes procesos de corrosión.

El metal no es un material especialmente susceptible a las alteraciones por radiación electromagnética, pero estas pueden elevar la temperatura, por lo que se recomienda un almacenaje libre de radiaciones intensas, utilizando luz incandescente cuando sea necesario.

Otro aspecto destacado es la higiene en el almacén, debe evitarse la acumulación de suciedad y utilizar en su mantenimiento productos neutros que no afecten a las piezas almacenadas.

Propuesta de almacén para piezas inestables

Es posible que el trabajo de restauración no se realice en un futuro cercano, por lo cual la totalidad de las piezas se englobarían en este apartado sobre el almacenaje, otra posibilidad es que aunque se lleven a cabo los tratamientos necesarios algunas de las piezas no llegarían a estar totalmente estables, es el caso de las lentejuelas con textil, con oro inestable o con impronta textil.

La propuesta de almacenaje para estas piezas se basa en la utilización de materiales inertes para crear soportes adecuados a las condiciones de los metales. Para ello se propone utilizar planchas de polietileno de baja densidad en donde se pueden rehundir espacios a medida para acomodar las piezas, minimizando así los riesgos de alteraciones estructurales por golpes o vibraciones. A su vez estas planchas se colocarán dentro de cajas herméticas de polietileno de alta densidad para evitar que entre suciedad y con depósitos de gel de sílice que mantengan baja la humedad relativa. A su vez estas cajas se almacenarán en la bóveda del departamento de metales del Museo Nacional de Arqueología, Antropología e Historia del Perú.

Para facilitar la identificación del contenido de las cajas se propone una distribución de las lentejuelas acorde con las características descritas en el apartado «Diagnosis». Para ello a cada subgrupo se le asigna un color (figura 15):

– Subgrupo-A → lentejuelas con textil y corrosión (azul).
– Subgrupo-B → lentejuelas con impronta textil y corrosión (verde).
– Subgrupo-C → lentejuelas con corrosión (rojo).
– Subgrupo-D → lentejuelas adheridas entre sí con corrosión (naranja).
– Subgrupo-E → fragmentos de lentejuela (amarillo).

Las cajas serán colocadas en estanterías de forma que en la cara visible se pueda colocar una pegatina con un indicativo del color del grupo al que pertenecen las piezas y una pequeña ficha que indique el contenido de la caja y su procedencia.

Propuesta de almacén para piezas estables

En el caso de que el trabajo de restauración llegue a efectuarse se propone un sistema de almacenaje diferente para piezas totalmente estables. Al igual que en el caso anterior se recurrirá al polietileno de baja densidad para hacer soportes donde colocar las piezas

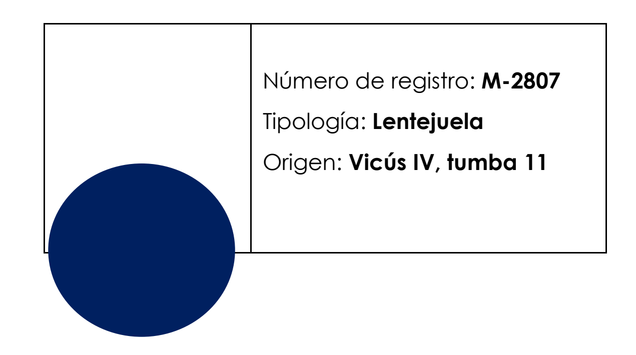


Figura 15. Ejemplo de subgrupo.

que posteriormente se almacenarán en los módulos de cajones de la bóveda, debido a su opacidad puede utilizarse el sistema de identificación anteriormente expuesto.

Conclusiones

- La intensa actividad de huaquería ha dificultado la determinación de aspectos básicos de la cultura Vicús, como una datación precisa de su desarrollo.
- Es importante continuar con las labores de excavación y documentación de un modo claro y accesible para evitar que la información se siga perdiendo.
- Para comprender la cultura Vicús se debe seguir investigado, no sólo en el trabajo de campo, para recadar más datos que nos ayuden a entender como era esta sociedad.
- El estudio continuado de las corrosiones y metales Vicús pueden aportar información fiable sobre su metalurgia.
- Los tratamientos de conservación efectuados sobre estos metales deben estar siempre ligados a la conservación de los restos textiles.
- Es necesario respetar los parámetros adecuados para la conservación preventiva en el almacenaje ya que en algunos casos, incluso después del tratamiento, los productos de alteración no serán totalmente eliminados.

Bibliografía

Díaz Martínez, S., y García Alonso, E. (2011): *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico* (en línea). Madrid: Ministerio de Cultura: Secretaría General Técnica, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación. Disponible en <http://www.calameo.com/read/000075335c184bd7c7b68>.(Consulta: junio de 2011).

Díez-Canseco, Magdalena (1994): «La sabiduría de los orfebres Vicús». *Colección Arte y Tesoros del Perú*. Lima: Banco de Crédito del Perú, pp. 183-209.

Makowski, K., y Valverde, M. I. (2005): *Taller de Yécala (siglos III-IV d. C.): observaciones sobre las características y organización de la producción metalúrgica Vicús* (en línea). Biblioteca Virtual del Banco de la República. Disponible en: <http://www.banrepcultural.org/book/expor t/html/26459>. (Consulta: junio de 2011).

Petersen, Georg (1970): *Minería y metalurgia en el antiguo Perú*. Lima: Museo Nacional de Antropología y Arqueología.

Ravines, Rogger (1989): *Arqueología práctica*. Lima: Los pinos E.I.R.L.

Ríos, M., y Retamozo, E. (1993): «Investigaciones sobre la metalurgia Vicús». *Gaceta Arqueológica Andina*, vol. 7, n.º 23.

Sáenz Obregón, Juanita (2000): «La restauración de metales en el Museo del Oro» (en línea). *Boletín Museo del Oro*, n.º 47. Disponible en: <http://www.banrep.gov.co/museo/esp/boletin/47/saenzo.htm>. (Consulta: junio de 2011).

Schwörbel Hoessel, Gabriela (2009): «Los transformadores del metal». *Museo del Oro del Perú. Armas del Mundo*. Lima: Fundación Mujica Gallos, pp. 65-224.

Tissot, Matthias (2003): «Armazeamento e acondicioamento: o bom, o mau, o possível». Conservar em Arqueología. O Porto: Associação Profissional de Arqueólogos.

—(2004): *Reorganização das reservas do Museu Nacional de Arqueologia - Selecção de sistemas e de materias de armazenamento e acondicionamento* (en línea). Museu Nacional de Arqueología. Disponible en: <http://www.mna rqueologia-ipmuseus.pt/?a=10&x=3&cc_tipo=37>. (Consulta: junio de 2011).

Daños antrópicos que afectan al patrimonio metálico: las reconstrucciones

Emma García
Instituto del Patrimonio Cultural de España
emma.garcia.a@mcu.es

Resumen

¿Qué ocurre cuando una restauración impide la correcta comprensión de un original y altera gravemente su percepción estética? ¿Y si además se trata de la reconstrucción de una de las cinco únicas esculturas romanas de bronce de tamaño mayor de 1 m que existe en uno de los museos más importantes de España?

El denominado «Apolo de Tiermes» se descubrió en 1913 en el yacimiento de Tiermes (Soria). Hasta llegar a su estado actual ha sufrido dos intervenciones estructurales integrales, en 1914 y en 1970-1973, más otras intervenciones menores. Esta comunicación expone los errores cometidos durante la restauración que han dado lugar a un falso histórico ya consolidado por el tiempo.

Se trata de un tema controvertido e incómodo, ya que la ley de patrimonio y las cartas, documentos y recomendaciones internacionales protegen los «añadidos históricos» siempre que no dañen físicamente al objeto, mientras que el concepto de «daño estético» es muy subjetivo.

Palabras clave

Daño estético, «Apolo de Tiermes», reconstrucción.

Abstract

What happens when a restoration prevents a proper understanding of an original and seriously alters its aesthetic perception? And what if the reconstruction is also one of the five Roman sculptures in bronze larger than one meter in one of our major museums?.

The so-called «Apollo from Tiermes» was discovered in 1913 at the site of Tiermes (Soria). Until it

reached its current state, it has undergone two integral structural interventions, in 1914 and in 1970-73, plus other minor interventions. This communication sets out the mistakes made during the restoration that have led to a false historic image that has consolidated through time.

This is a controversial and uncomfortable matter, because the Heritage Act as well as International Letters, Documents and Recommendations protect the "historic additions" if they do not physically damage the object, while the concept of "cosmetic damage" is very subjective.

Keywords

Cosmetic damage, «Apollo de Tiermes», reconstruction.

Introducción

El proceso de reconstrucción de un objeto tiene dos partes: la primera, la parte teórica, o cómo pensamos que debía ser el objeto en función de los restos originales que tenemos, y la segunda la parte práctica, la parte física, en donde damos forma a esa hipótesis. Si nos equivocamos en la primera daremos lugar a un falso histórico, pero si además cometemos un error en la segunda caeremos en otro tipo de daño añadido: el daño estético. El «Apolo de Tiermes» una figura romana en metal, es un ejemplo de eso.

El periodo total de ocupación humana de Tiermes (Montejo de Tiermes, Soria) fue de más de 30 siglos, hasta el comienzo de la edad moderna. Entre los siglos VI y IV a. C. surge como un pequeño núcleo celtibérico que será absorbido por Roma en el 98 a. C., iniciándose un proceso de romanización de la sociedad local. A partir de ese momento comienza a configurarse la ciudad hispano-romana alrededor de un primer santuario donde se ubicarían los edificios más importantes, y alcanzaría su momento de mayor esplendor entre los siglos I y II d. C. (Matías Cruz, 2008). En el siglo XVI desaparece absorbida por los núcleos vecinos utilizándose como cantera de materiales para la construcción de las poblaciones de la comarca.

Las investigaciones sobre Tiermes no comienzan a efectuarse de una manera científica hasta la presencia en el yacimiento del arqueólogo Nicolás Rabal en 1888, punto de partida para que, a principios del siglo XX, se inicien las primeras intervenciones directas en la zona. El conde de Romanones y posteriormente el arqueólogo Narciso Sentenach (entre 1910 y 1911) inician una intervención más amplia comenzando a aparecer restos de grandes edificios. Esta campaña de excavación fue seguida por la de Ignacio Calvo en 1913, momento en que aparece la figura que nos ocupa. Los materiales procedentes de las excavaciones fueron donados al Museo Arqueológico Nacional en 1914.

La noticia del hallazgo del apolo la da su descubridor Ignacio Calvo en 1913:

> «De los dos templos antedichos, uno debía estar en uno de los lados del forum, orientado al mediodía y en el sitio donde este año se desenterró la magnifica estatua de bronce que, por estar en trozos no se puede clasificar con acierto. Representa una persona joven, de unos doce años, con un tamaño correspondiente a esa edad. Por la finura y delicadeza de sus rasgos parece representar una figura femenina, sobre todo por el peinado de su abundante y bien trenzada cabellera.
> Puede que represente a Diana joven; pero también es probable que represente al dios Apolo.
> Esta última suposición tiene en su favor el hecho de que entre los cimientos donde estaba la estatua, salió un pedestal de mármol oscuro con estas tres letras: APO...» (Calvo, 1913: 382-383).

Esta indecisión sobre su sexo se mantuvo durante los primeros años en los que estuvo catalogada como «el hermafrodita de Tiermes».

Apolo fue en el mundo griego, y por tanto también en el romano, uno de los dioses más populares. Ideal de belleza juvenil aparece siempre desnudo o cubierto con una clámide, y en el caso de que represente al Apolo Sauróctono o Pitio, con arco, flechas y carcaj. Los atributos más frecuentes de Apolo son los animales: la serpiente, el lobo, el león, el ratón, la langosta, la cierva, el delfín o el Grifo (Elvira, 2008: 157-161).

Aunque actualmente la escultura no está ligada al pedestal de mármol y no tiene ninguno de sus atributos, su identificación con este dios se considera lo más probable debido a su característico peinado, un bucle trenzado sobre la cabeza en forma de lazo de pelo o nodus, símbolo de dignidad, con uno de los ri-

zos cayendo sobre el hombro, como podemos ver en múltiples representaciones clásicas (Reinach,1920).

Para analizar la importancia de este hallazgo dentro del mundo de la arqueología, debo recordar que la mayor parte de las esculturas de bronce de la Antigüedad se han perdido, y si esta se ha conservado lo ha sido por un conjunto de circunstancias fortuitas, ya que históricamente el material se reutilizaba debido a su valor material, bien para fabricar moneda o para hacer utensilios e instrumentos de uso diario. Además, esta escultura, de la que Calvo puede hacerse una idea de su altura debido a la cantidad de fragmentos identificables (unos doce años corresponderían a una altura mayor de 1 metro), constituye la primera escultura romana aparecida en España de este tamaño. Las otras cuatro esculturas existentes hoy en día en la península mayores de 1 m son de aparición más tardía: el «Thoracato de Santi Petri» (Cádiz) en 1925, el «Efebo de Antequera» (Málaga) en 1952, el «Apolo de Pinedo» (Valencia) en 1963 y el «Togado de Periate» (Granada) en 1982.

No existe documentación fotográfica del momento del hallazgo. La escultura apareció muy fragmentada, aunque conservando la mayor parte de la cabeza, el brazo izquierdo casi completo, parte de hombro, el arranque del brazo derecho y diversos fragmentos de piernas y nalgas. El torso es la zona más incompleta.

Ya durante el mismo año de la donación se inicia una primera reconstrucción con escayola, a la que hubo que ponerle un armazón de hierro para garantizar su estabilidad. A partir de ese momento estuvo expuesta en las salas del museo como vemos por la fotografía de Juan Cabré[1] de 1915 (fig. 1).

Los resultados de esta primera intervención, muy tosca, con los fragmentos originales encajados en la escayola patinada, muestran al dios de pie, con la pierna izquierda flexionada y el pie ligeramente levantado por la parte del talón. Totalmente reconstruido a excepción del brazo derecho, su altura total, sin peana[2], alcanzaba los 131 cm, constituyendo en su momento la única escultura de ese tamaño, en metal, del Museo Arqueológico Nacional[3].



Figura 1. Fotografía del Apolo en las Salas del Museo Arqueológico Nacional. Fotografía: Archivo Juan Cabré. 1915. IPCE.

A juzgar por las fotografías que se conservan, la primera de 1936[4] y la segunda anterior a 1968[5], no hubo cambios ni modificaciones en la figura, aunque la degradación de la escayola y finalmente el desplome del brazo izquierdo tuvo como consecuencia el encargo de una nueva restauración en 1970 al antiguo Instituto de Conservación y Restauración (ICR)[6], perteneciente al Ministerio de Educación y Ciencia. En las fotos previas al tratamiento se evidencia su precario estado (fig. 2).

---

[1] N.º de imagen 1700. J. Cabré la publica con el siguiente pie de foto: «Escultura clásica en bronce, hallada en el Templo de Apolo por Don Ignacio Calvo (Montejo de Tiermes, Soria). 1911-1917». En J. Cabré Aguiló, *Catálogo Monumental de Soria* Vol. IV; Inédito, 1917. Citado en Blanquez Pérez, y Rodríguez Nuere (2004).

[2] La peana mide 5 cm de alto.

[3] Y todavía lo sigue siendo.

[4] La imagen procede de una tarjeta postal con la fotografía en B/N en el anverso y división impresa para escritura y dirección postal en el reverso, con la leyenda: n.º 21.- Apolo bronce grecorromano descubierto en las ruinas de Termes (Soria). Museo Arqueológico Nacional de Madrid. Fototipia de Hauser y Menet-Madrid. La aparición de postales con imágenes de objetos, para vender como recuerdo en los propios museos se hizo muy popular a partir de los años 20.

[5] Fotografía en Menéndez Pidal (1968).

[6] Hoy IPCE.



Figura 2. Imagen previa a la intervención de 1970-1973. Fotografía: IPCE.

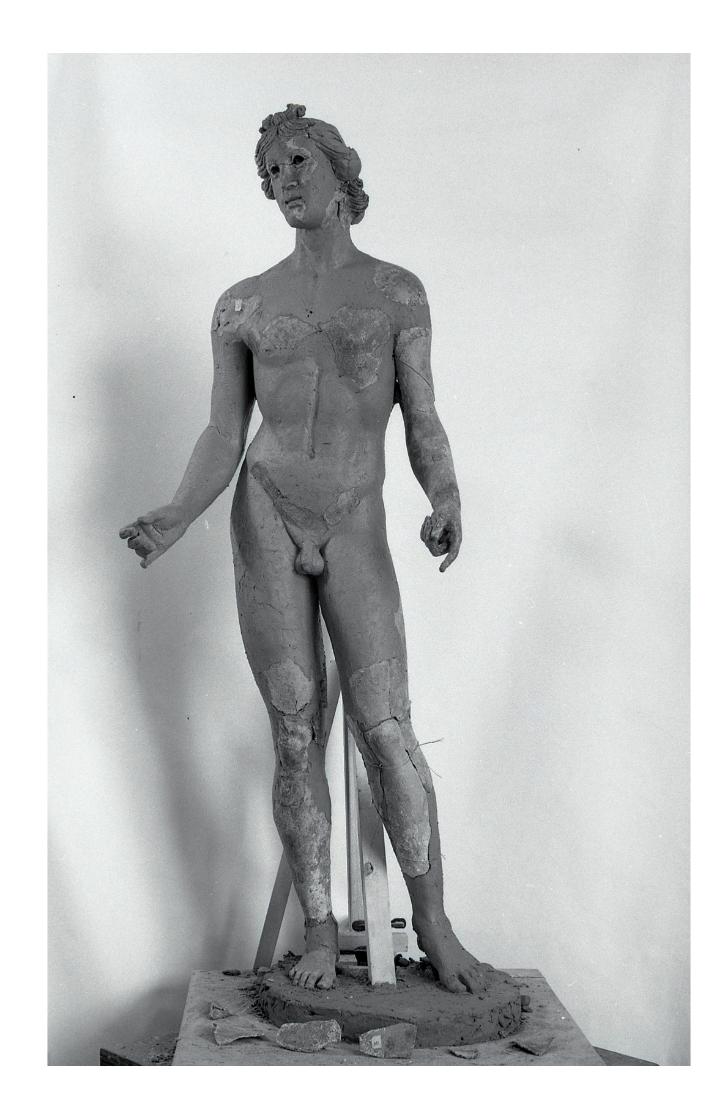


Figura 3. Intervención de 1970-1973. Colocación de fragmentos en la figura de barro. Fotografía: IPCE.

En la segunda intervención se desmontan, limpian y protegen los fragmentos originales en espera de su ubicación en el nuevo montaje, ya que al tener el precedente de la reconstrucción anterior no se cuestiona la elaboración de un nuevo cuerpo. Para el nuevo montaje «se hace un modelo de cronología similar en barro», en donde se colocan los restos desmontados (fig. 3). Una vez ubicados todos los fragmentos se hizo un molde rígido seguido de un vaciado en poliéster y fibra de vidrio donde se embutieron los originales, patinándose posteriormente con óleo (figs. 4 y 5).

Al haber escasa documentación escrita de esta intervención resultaba difícil saber en base a qué se eligió el modelo. Incluida en el informe de la restauración había una imagen de una escultura completa, en bronce, procedente de una publicación, aunque sin ninguna referencia, que resultó ser el llamado «joven» o «Apolo» de Zifteh (Egipto) de la colección del British Museum. Paralelamente en otra fotografía vemos sobre una mesa de trabajo, una imagen del «Efebo de Antequera». Posiblemente se escogieran ambos por ser similares desde el punto de vista de la cronología, postura del cuerpo e inclinación de la cabeza, y el último también por coincidir supuestamente en altura.

El bronce de Zifteh (fig. 6) representa a un hombre joven, posiblemente un apolo aunque no conserva ningún atributo asociado, pudiendo ser también Mercurio, Baco, o Ganimedes. De época ptolemaica y perteneciente a la colección Mimaut, fue adquirida



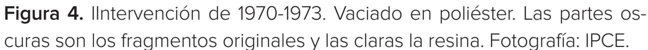
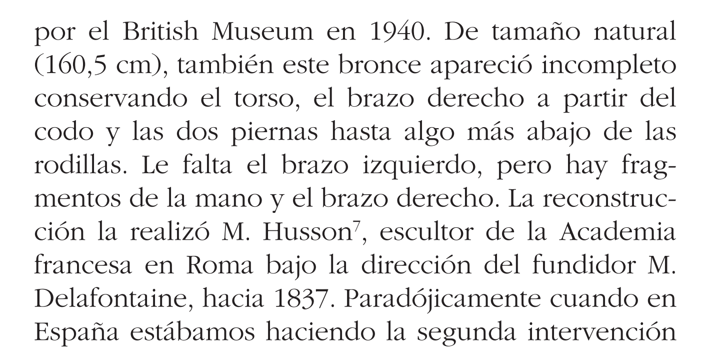


Figura 4. IIntervención de 1970-1973. Vaciado en poliéster. Las partes oscuras son los fragmentos originales y las claras la resina. Fotografía: IPCE.



Figura 5. Intervención de 1970-1973. Patinado final.



por el British Museum en 1940. De tamaño natural (160,5 cm), también este bronce apareció incompleto conservando el torso, el brazo derecho a partir del codo y las dos piernas hasta algo más abajo de las rodillas. Le falta el brazo izquierdo, pero hay fragmentos de la mano y el brazo derecho. La reconstrucción la realizó M. Husson[7], escultor de la Academia francesa en Roma bajo la dirección del fundidor M. Delafontaine, hacia 1837. Paradójicamente cuando en España estábamos haciendo la segunda intervención de nuestro apolo, el British Museum ya había eliminado las reintegraciones del suyo.

Por otro lado el «Efebo de Antequera» (fig. 7) se puede datar en la primera mitad del siglo I d. C. en la época tardorrepublicana o de inicios del Imperio, como nuestro «Apolo de Tiermes». Recrea la imagen de un joven desnudo en el inicio de la pubertad. Sus características lo definen como un *stephanéforos*, es decir, un portador de guirnaldas, por lo que se puede suponer que se utilizaría para el adorno de banquetes o celebraciones en las viviendas privadas (García Bellido, 1964: 22-32). Este tipo de efebos serán muy populares en ambientes provincianos romanos durante los dos primeros siglos de la era (Martínez Caballero, 2005: 395-414).

---

[7] La publicación donde aparece la imagen es de 1915, (ver Walters, H.B.). Los datos sobre el informe científico de conservación del British Museum están disponibles online.

Figura 6. Imagen del «Joven de Zifteh» del British Museum, utilizado como modelo, según aparece en la documentación de restauración.

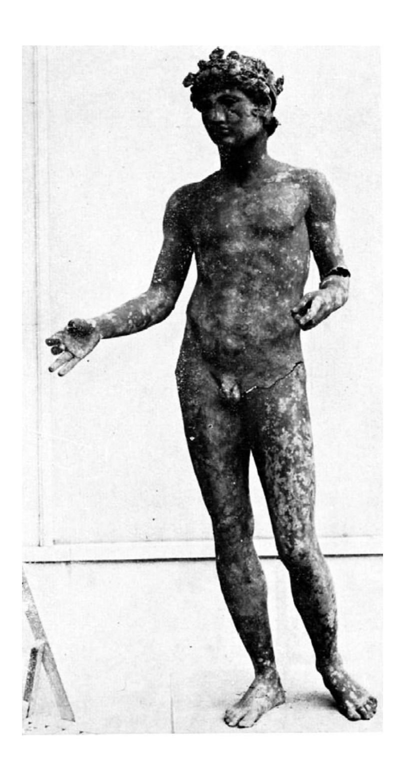


Figura 7. El segundo modelo empleado para la intervención de 1970-1973: el «Efebo de Antequera» tal como aparecía en el informe.

¿Eran estos los modelos más adecuados?

A pesar de la escasez de originales que nos obliga a estudiar las copias romanas que se hicieron de ellos y que varían en el material empleado, la técnica, fecha, estilo, y en la ejecución particular de los detalles anatómicos, y aunque no conocemos con exactitud sus sistemas proporcionales, la opinión actual es que tenían alguna sistema de construcción expresable en términos de medida (Hernández González, 1993: 103).

El sentido de la proporción parte de un fundamento lógico matemático expresable bien en términos de cifras aritméticas o en formas de magnitudes geométricas, aunque la unidad de medida aceptada no siempre ha sido la misma. Entendemos por «unidad de medida» o módulo, el tamaño adoptado como término de comparación con dimensiones de igual especie (Hernández González, 1993). Los sistemas gráficos facilitaban el modelado o el dibujo de la figura humana.

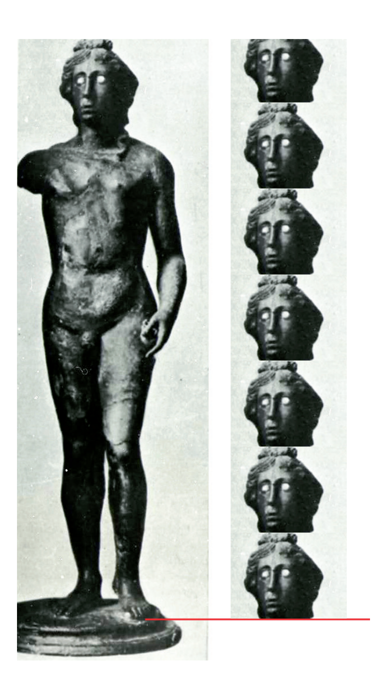
Los cánones artísticos han variado en las distintas épocas e incluso se han diferenciado entre los artistas de un mismo tiempo. Igualmente variaban los módulos empleados como medida: la columna vertebral, la cabeza, la cara, la mano, el palmo, el dáctilo, el codo, el pie…

En el mundo griego el módulo fundamental era la cabeza por contener los órganos de los sentidos que hacen posible el conocimiento (Hernández González, 1993: 45), subdividida a su vez en tres partes: la frente, la nariz y la boca y barbilla[8].

Según Plinio, Pitágoras de Samos fue el primero que buscó el ritmo y la armonía de las proporciones (Blanco Freijeiro, 1975: 159). Aunque el más considerado por este autor fue Policleto. El cuerpo debía organizarse de acuerdo a los principios de la oposición binaria: simetría y harmonía. Posiblemente su famoso tratado perdido y el Doríforo, cuyo original en bronce también ha desaparecido, pudieran contener una serie de instrucciones para la medición de las distintas partes del armazón de una escultura, independientemente de su movimiento o postura (Durán, 2001).

Siguiendo de nuevo a Plinio (Torrego Salcedo, 1987: 58), la principal aportación de Lisipo, además de mejorar la representación del cabello, fue el invento de una nueva proporción, disminuyendo el tamaño de las cabezas, haciendo el tronco muy largo

8 Las fuentes principales de las Medidas del Romano del Tratado de Sagredo de 1526 fueron León Battista Alberti (De Re Aedificatoria, 1452) y Vitruvio (De Architectura Libri Decen, h. 33-14 a. C.); es en este último donde se apoya Sagredo para la fijación de las medidas. Citado en Durán, 2001: 7-8.



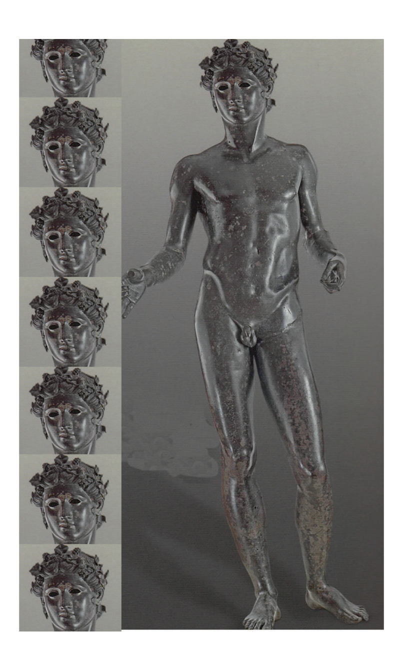




Figura 8a, b y c. a) Apolo de Tiermes en su primera intervención; b) efebo de Antequera (Museo de Antequera); c) efebo de Volúbilis (Museo Arqueológico de Rabat).

y los miembros finos. La altura del cuerpo humano correspondiente a unas 8 cabezas, daba una mayor elegancia a las estatuas.

Vitrubio en su *De architectura libri decem* (siglo I a. C.), trata también de las proporciones, siendo la trasmisión antigua más notable sobre medidas (Hernández González, 1993: 124). Sus libros intentan condensar todo el conocimiento que había acumulado la arquitectura romana. Marginalmente se incluía la consideración canónica de la representación humana, en tanto que era considerada base y medida de los edificios.

En la Antigüedad se escribía poco sobre teoría canónica figurativa, ya que era una cuestión que se aprendía en los talleres, y ésta de Vitrubio es la única obra escrita que se ha conservado, influyendo en muchos autores posteriores. Se la considera una recopilación del canon de Lisipo, aunque su módulo no es de cabezas, sino de proporciones entre las distintas partes del cuerpo.

Actualmente se establecen tres cánones estéticos para la figura humana que relacionan la altura de la cabeza y la del cuerpo humano:

– 7 cabezas y media para la figura adulta normal.
– 8 cabezas para la figura ideal.
– 8 cabezas y media para la figura heroica.

Y también relacionan el ancho de la figura humana normal que se establece en un módulo de dos cabezas.

A Apolo se le representa en la iconografía clásica como un hombre joven, aunque a veces también lo encontramos como adolescente (Apolo Sauroctonos[9]) y pocas veces como niño de corta edad. El pequeño tamaño de nuestra escultura no obliga necesariamente a representar a un adolescente; eso vendrá determinado por la complexión y la proporción entre las distintas partes del cuerpo.

Si revisamos la proporción de cabezas-módulo de las esculturas de aproximadamente la misma época y altura de nuestro apolo (figs. 8a, 8b, 8c, 9a, 9b y 9c), comprobamos que para estos tamaños medios y representaciones de adolescentes o jóvenes, el módulo oscila entre seis y medio y siete cabezas.

Como la cabeza del apolo, que conservamos bastante completa en su parte posterior, mide de alto 18,50 cm, si aplicamos el módulo de 7 cabezas tendríamos una altura total no superior a los 1,30 m, que curiosamente coincide con el tamaño de la primera

[9] Elvira, 2008:159: El Apolo Sauróctonos representa a un adolescente que se entretiene en atacar con una flecha a un lagarto, una alusión a la serpiente Pitón que matará en el futuro.





Figura 9a, b y c. a) Idolino de Pesaro (Museo arqueológico de Florencia); b) Efebo de Pompeya (Museo de Nápoles); c) Apolo Citaredo (Museo de Nápoles).

intervención, no de la segunda, ya que la escultura, tal como se encuentra hoy mide 1,40 m, y un módulo de 7,5 cabezas, al igual que el «Apolo de Zifteh», que como se ha dicho antes es de tamaño natural (fig. 10).

Si atendemos ahora a la postura, sabemos que Policleto dota a sus figuras del llamado «Quiasmo Policleteo» término derivado de la letra griega χ cuya transcripción latina es chi. Esta letra está formada por dos líneas que se cortan oblicuamente, una recta y otra con forma de "S" invertida; así sus esculturas tienen un brazo extendido y otro doblado, con las piernas de modo semejante pero en el lado contrario; posteriormente Praxiteles añade un *contrapposto*, la «curva praxiteliana» haciendo describir a los cuerpos una suave S. Esta tradición canónica es heredada inmediatamente por la cultura romana, y ha llegado a nosotros por la enorme difusión de sus copias. Las esculturas de bronce romanas, generalmente situadas en el foro de las ciudades, en los edificios públicos o en grandes mansiones particulares, al contrario de lo que ocurría con los bronces pequeños, más variados, tenían una gran homogeneidad en cuanto a estilo, ejecución y temas iconográficos, salvando las particularidades y la pericia de cada artista. De Roma esta tradición pasaría a las colonias, entre ellas Hispania, donde la fórmula compuesta de quiasmo más curva será repetida obsesivamente por los artistas y copistas en esculturas tanto de bronce (ver las imágenes anteriores) como de piedra.

Como nuestro apolo conserva un fragmento de la unión del talón del pie derecho con la superficie plana de la base, sabemos que esa pierna pisaba firmemente sobre el suelo. Esto nos permite aventurar que si la pierna izquierda es la que está flexionada, el brazo derecho, hoy perdido, tendría que haber estado también flexionado en un ángulo mayor que el derecho, aunque como la colocación de las manos y su separación con respecto al cuerpo nos es desconocido, no vamos a especular demasiado con este brazo inexistente.

En cuanto a la complexión, el módulo de dos cabezas de ancho resulta poco preciso para la totalidad del cuerpo. Si superponemos gráficamente los fragmentos originales de nuestro apolo a las esculturas de adolescentes de tamaño similar (el «Efebo de Antequera» y el «Efebo de Volúbilis»), vemos que se ajustan en cuanto a posición, pero no en cuanto a proporciones, ya que los diámetros de las piernas y del brazo son mayores en la nuestra, así como el hombro y los fragmentos del torso. Por eso se puede deducir que la musculatura del apolo original debió ser mayor que la de estos niños. Es decir, la escultura original de



Figura 10. Módulos-cabeza en el «Apolo de Tiermes».

nuestro apolo no representaría a un adolescente a pesar de su pequeño tamaño, sino a un joven, como puede aventurarse al superponer los fragmentos a una escultura más musculada, como es la del efebo de Pompeya, aunque no a un adulto como el apolo del British Museum (figs. 11a, 11b, 11 y 11d).

Por tanto, y resumiendo las hipótesis, la posición es correcta, pero debía ser, al menos, 10 cm. más bajo y con más musculatura.

Ahora veamos la factura de la reconstrucción. A la vista del resultado final comprobamos que hay ciertos desajustes en el paso del modelado en barro al vaciado en poliéster, a pesar de la destreza técnica de los autores, quizá producidos por movimientos no deseados a la hora de hacer el molde, o por errores en el ajuste de las piezas debido a su realización en varias partes, lo que dio como resultado el giro hacia el lado izquierdo de la mitad superior del cuerpo que no se corresponde con la mitad inferior. La reconstrucción resulta así muy forzada, tanto por el excesivo *contrapposto* como por la desproporcionada longitud del cuello, producida por la no coincidencia de la





Figura 11. a) Fragmentos originales del «Apolo de Tiermes»; b) superpuestos sobre la escultura del «Efebo de Antequera»; c) superpuestos sobre la escultura del «Efebo de Volúbilis» y d) superpuestos sobre el «Efebo de Pompeya».



Figura 12. Perfil de la reconstrucción.

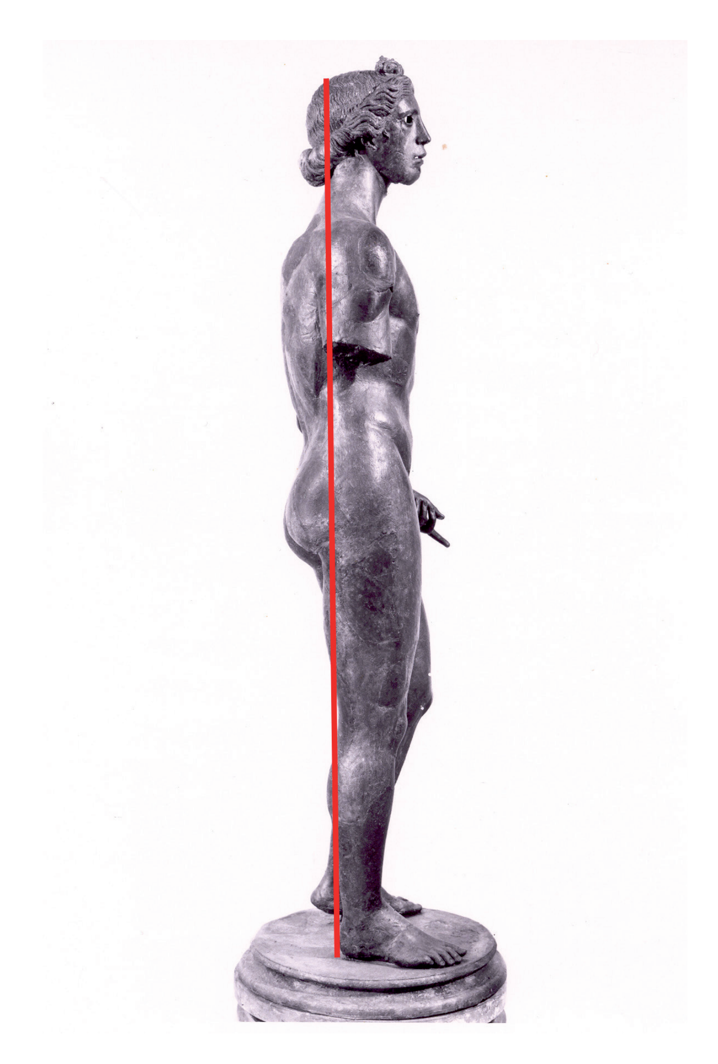


Figura 13. Vista lateral.

parte anterior y posterior de la cabeza a causa de una deformación del metal (fig. 12).

En el perfil de la escultura se aprecia también una desviación; cuando el peso de un cuerpo está apoyado firmemente en uno de los pies automáticamente el cuerpo se desplaza hacia ese lado, se echa hacia atrás la espalda y se separa y flexiona la pierna contraria para mantener el equilibrio. El talón de la pierna que sustenta la figura debería coincidir verticalmente con la escotadura interclavicular (Fuentes del Olmo, 2006: 99), cosa que en este caso no ocurre (fig. 13).

Además el patinado mimético permite difícilmente la diferenciación entre las partes originales y las reintegradas, situación que se ha ido agravando con paso del tiempo debido a la alteración de las zonas no originales (fig. 14).

Conclusión

En la *Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español* (BOE de 29 de junio de 1985) en su Art. 39. 3 se dice:

> «Las restauraciones de los bienes a que se refiere el presente artículo respetarán las aportaciones de todas las épocas existentes. La eliminación de alguna de ellas sólo se autorizará con carácter excepcional y siempre que los elementos que traten de suprimirse supongan una evidente degradación del bien y su eliminación fuere necesaria para permitir una mejor interpretación histórica del mismo. Las partes suprimidas quedarán debidamente documentadas».

Tal y como está actualmente se puede considerar un falso histórico, máxime cuando en su musealización no se da ninguna explicación ni comentario, ni imagen sobre la reconstrucción. Su mala factura es, a mi entender, una degradación evidente del bien[10] que impide su correcta comprensión y produce un inmediato rechazo.

Pero si la segunda reconstrucción se hizo porque previamente existía una primera ¿qué ocurrirá cuando

---

[10] Beck, Daly (1997): 211 «Todas las obras de arte tienen un derecho inalienable a una existencia honorable y digna…»



Figura 14. El «Apolo de Tiermes» en la actualidad. Foto Luis García.

sea necesaria una tercera intervención integral por la degradación de la resina?.

Cualquier otro soporte físico sería tan arbitrario y tan poco aceptable como lo ya existente, pero mientras tanto tenemos a nuestro alcance otros medios, gráficos o visuales, que harían más comprensible la obra como alternativa a una hipotética de-restauración.

Bibliografía

Beck, J., y Daly, M. (1997): *La restauración de las obras de arte. Negocio, cultura, controversia y escándalo*. Barcelona: Ediciones del Serbal.

Blanco Freijeiro, Antonio (1975): *El arte griego*. Madrid: Instituto Español de Arqueología, CSIC.

Blánquez Pérez, J., y Rodríguez Nuere, B. (2004): *El arqueólogo Juan Cabré (1882-1947): La fotografía como técnica documental*. Madrid: Subdirección General del Instituto del Patrimonio Histórico Español, Ministerio de Cultura.

Brandi, Cesare (2002): *Teoría de la restauración*. Madrid: Alianza Editorial.

British Museum (1968): *Informe de conservación de la escultura de «joven» o «Apolo»* con n.º de registro: 1840.0401.1. (en línea). Disponible en <http://www.britishmuseum.org/csrmellonpdfs/PR02225_u.pdf>. (Consulta 20 de junio de 2011).

Callet, P., y Zymla, A. (2006): «Example and validation with bronze». *Computer Vision and Graphics: International Conference, ICCVG September 2004*. Warsaw, Poland: Springer.

Calvo, Ignacio (1913): «Termes ciudad Celtíbero Arevaca». *Revista de Archivos, Bibliotecas y Museos*, Tomo XXIX, n.º 11 y 12, noviembre-diciembre. Madrid.

Domergue, Claude (1990): «Minería hispanorromana y bronces romanos. Bronces de uso técnico e industrial». L*os bronces romanos en España*. Madrid: Ministerio de Cultura.

Dubois, Léon Jean Joseph (1837): *Antiquites egyptiennes, grecques et romaines. Monuments cophtes et arabes composant la collection de Feu*. Paris: Jean François Mimaut.

Durán, Antonio Bautista (2001): *Canon y Estilo Creativo de la Anatomía Artística*. Sevilla: Secretariado de Recursos Audiovisuales y Nuevas Tecnologías de la Universidad de Sevilla.

Elvira, Miguel Ángel (2008): *Arte y mito: manual de iconografía clásica*. Madrid: Sílex Ediciones.

España (1985): *Ley 16/1985, de 25 de junio del Patrimonio Histórico Español*.

Fuentes del Olmo, Miguel (2006): «El David de Verrocchio». *Boletín de Bellas Artes*, n.º XXXIV, Camas, Sevilla.



Fundación Tiermes: (en línea). Disponible en: <http://www.tiermes.net/>. (Consulta 12 de mayo de 2011).

García Bellido, Antonio (1964): «El melléphebos en bronce de Antequera». *Archivo Español de Arqueología*, n.º 37. Madrid: Instituto de Historia, pp. 109-110.
— (1965): «La estatua de bronce descubierta en la playa de Pinedo, Valencia». *Archivo Español de Arqueología*, n.º 38, pp. 111-112. Madrid: Instituto de Historia.

Hernández González, Román (1993): *Aspectos estructurales formativos y significativos del canon de proporción en la escultura*. Tesis doctoral dirigida por Miguel Ángel Martín Sánchez. Departamento de Escultura. Universidad de La Laguna.

Martínez Caballero, Santiago (2005): «Aproximación a la estatuaria romana en bronce de la ciudad romana de Tiermes (Montejo de Tiermes, Soria): tecnología, significado y proyección social». *I Congreso Internacional de Paleosiderurgia y recuperación de Patrimonio industrial*. Donostia: Inasmet-Tecnalia.

Martínez Caballero, A., y Aldecoa Ruiz, I. (2005): «Aproximación a la minería y metalurgia celtibérica a través de la necrópolis celtibérica de Carratiermes». *I Congreso Internacional de Paleosiderurgia y recuperación de Patrimonio industrial*. Donostia: Inasmet-Tecnalia.

Matías Cruz, Joanna (2008): «El yacimiento celtíbero-romano de Tiermes» (en línea). *Nonnullus, revista digital de historia*, n.º 2. Disponible en <http://dl.getdropbox.com/u/310208/Nonnullus%202.pdf>. (Consulta: 26 de junio de 2011).

Mattusch, Carol (1980): «The Berlin foundry cup: the casting of greek bronze statuary in the early fifth century». *American Journal of Archaeology*, vol. 84, n.º 4, pp. 54-56.

Mcintyre, Ian (1988): «Restoration and repair of a bronze statue in the British Museum». *Early Advances in Conservation*. Edición de Vincent Daniels. London: British Museum Occasional Papers, n.º 65., pp. 81-87.

Menéndez Pidal, Ramón (1968): *Historia de España: Hispania romana*. Madrid: Espasa.

Oddy, Andrew (1993): «The history of and prospects for the conservation of metals in Europe». *Current problems in the conservation of metal antiquities*. International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property (Tokyo, october 1989). Tokyo: Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, pp. 1-26.

Reinach, Salomon (1920): *Répertoire de la statuaire grecque et romaine i*. París: Ernest Leroux.

Rolley, Claude (1978): «Les bronzes romains». *Dossiers d'Archéologie*, n.º 28.

Thouvenot, Raymond (1927): *Catalogue des figurines et objets de bronze du Musée Archéologique de Madrid*. Bibliotheque de l'Ecole des hautes études hispaniques, fasc. xii. Paris: Feret & fils.

Torrego Salcedo, María Esperanza (1987): *Plinio. Textos de Historia del Arte*. Madrid: Visor Dis, S.A.

Walters, Henry Beauchamp (1915): *Select bronzes, greek, roman, and etruscan, in the departments of antiquities*. London: British Museum.

Apuntes sobre la evolución histórica de la metalurgia armamentística española de los siglos XVII a XIX a través de la caracterización de balas de cañón

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz
manuel.bethencourt@uca.es

Miguel Ángel Hernández
Departamento de Materiales y Manufactura, Facultad de Ingeniería, UNAM, México

Enrique Augusto Martínez
Unidad Anti-Corrosión-Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México

Carmen María Abreu
Grupo de Ingeniería de Corrosión y Materiales, Universidad de Vigo

Resumen

En este trabajo se han estudiado cuatro balas de cañón datadas entre principios del siglo XVII y principios de siglo XIX y procedentes de un fuerte situado en México (Fuerte San Juan de Ulúa, Veracruz), de dos pecios de origen español –San José (1620) y Cañonera (1808)– y de un pecio francés (Fougueux, 1805). Los estudios se han realizado combinando técnicas metalográficas, análisis químico, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X (EDX), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) y ensayos de microdureza. Los resultados han sido comparados con los obtenidos por otros autores para balas de cañón procedentes de las fundiciones situadas en el norte de España durante este periodo, en el complejo Liérganes-La Cávada y en Orbaiceta. Estos análisis muestran una clara evolución en la calidad de la munición de principios del siglo XVII frente a la fabricada en los altos hornos a principios del siglo XIX. Además, se observa una gran similitud

entre todas municiones de origen español datadas en el siglo XIX, y ciertas diferencias con la bala de origen francés de esa misma época, pese a que en España se adoptaron las ordenanzas francesas de 1732 en el modelado de balas. Los resultados permiten plantear la hipótesis sobre el origen de estas fundiciones y en su caso, una datación muy aproximada.

Palabras clave

Armamento, arqueometalurgia, fundiciones de hierro, metalografía.

Abstract

In this work we have studied four cannonballs dating from the early seventeenth century and early nineteenth century, from a fort in Mexico (Fortress of San Juan de Ulúa, Veracruz), two Spanish shipwrecks (San José, 1620; Gunner, 1808), and a French shipwreck (Fougueux, 1805). Studies have been done combining metallographic techniques, chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectroscopy (EDX), X-ray fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared) Spectroscopy (FT-IR) and microhardness testing. The results were compared with those obtained by other authors for cannonballs from foundries located in northern Spain during this period: group Liérganes-La Cávada and Orbaiceta. These tests show a clear evolution in the quality of the ammunition from the early XVII century in front of the blast furnaces manufactured in the early nineteenth century. In addition, there is a great similarity between all of Spanish origin munitions dating from the nineteenth century, and some differences with the bullet of French origin from the same period, although while Spain adopted the French ordinances of 1732 in the modeling of bullets. The results allow us to hypothesize about the origin of these foundries and, where appropriate, give a very approximate dating.

Keywords

Archaeometallurgy, arms, cast-iron, metallography.

Introducción

A lo largo del siglo XVI, la artillería fue ocupando un lugar cada vez más destacado en el cerco y defensa de fortificaciones en tierra, convirtiéndose además en el arma de combate naval más eficiente en sustitución del habitual abordaje «cuerpo a cuerpo» (Torrejón, 1997: 291-324). En su afán de conservar su supremacía en los mares y garantizar el dominio de las rutas marítimas con las colonias, la Corona Española llevó a cabo ingentes esfuerzos económicos destinados a la fabricación, cada vez en mayor número, de una artillería de calidad.

Hasta bien entrado el siglo XVI, la mayor parte de las piezas de artillería destinadas a la Armada Española y a las fortificaciones de las colonias eran moldeadas en la Real Fábrica de Artillería de Sevilla en el denominado bronce para cañones, con contenidos de estaño que podían variar entre el 8% y el 12% (Setién y Díez-Aja, 2008: 299). Los cañones así fabricados obtuvieron un merecido prestigio entre los ejércitos europeos. La calidad de estas piezas de artillería no se correspondía, sin embargo, con la de la munición fabricada mediante la fundición de hierro, en la que el proceso de reducción del mineral en el horno era imperfecto y escasamente controlado por el fundidor.

Sin embargo, a lo largo del siglo XVI, el aumento de la demanda de artillería naval coincidió con un periodo de carestía del cobre y un aumento desorbitado de su precio. Este hecho, sumado a la tradicional escasez de estaño en las minas de España y sus colonias, obligó a buscar nuevas alternativas en la producción armamentística. La primera opción, el empleo del hierro forjado, no llegó a resolver definitivamente el problema debido al elevado coste y a los problemas técnicos que sólo permitían la construcción de piezas pequeñas y toscas. Estos problemas no serían resueltos hasta bien entrado el siglo XIX, coincidiendo con el inicio de la fabricación de piezas de retrocarga.

En este contexto, a principios del siglo XVII la escasez de artillería y de cobre para fundir el bronce era tal que la Junta de Fábricas de Navíos solicitó a Felipe III la construcción de nuevas fábricas en Lisboa (1587) y La Coruña (1596) dedicadas al bronce, y otras tantas de hierro que se establecerían en el norte de la Península. La falta de cualificación obligó a la importación de técnicas de fundición y de personal desde países centroeuropeos. Así, el intento llevado a cabo en 1603 para mejorar la producción de hierro

fundido en Vizcaya y Guipúzcoa con fundidores de Lieja, fue el origen de la posterior instalación en España del flamenco Jean Curtis (Fernández, 1989: 61).

A partir de 1616 aprovecha la ferrería de La Vega sobre el río Miera y empieza a construir las fraguas, dos nuevos hornos de fundición, carboneras y muros exteriores de la fábrica de Liérganes, obteniendo en 1622 una Real Cédula que le garantizaba el monopolio de la fabricación de numerosos productos, incluyendo la munición y artillería naval. Tras su muerte en 1628, Jean de Croÿ, flamenco como Curtius, logró concluir el proyecto inicial.

Pero fue el luxemburgués Georges de Vande el que en 1631 se hace cargo de la fundición y logra una considerable mejora en la calidad del hierro colado y un aumento del nivel de actividad, lo que facilitará la construcción en 1640 de dos nuevos hornos en La Cavada (Alcalá-Zamora y Queipo de Llano, 1974: 69-73). En la segunda mitad del siglo XVII los fundidores vascos ya producían suficientes cañones para abastecer las necesidades navales, exportando incluso cañones a la Francia de Colbert entre 1661 y 1666. Durante este periodo, estas instalaciones contaron con los privilegios de exclusividad de la Corona Española para la producción de hierro para la artillería y su munición.

A mediados del siglo XVIII y bajo la dirección de Joaquín de Olivares, estas instalaciones vivirían un nuevo periodo de expansión. Así, la instalación de dos nuevos hornos altos destinados para la fabricación de munición de mejor calidad y dos hornos de reverbero, hizo posible la máxima producción histórica de las fábricas entre 1756 y 1759. A partir de 1763 las fábricas serían intervenidas por el Estado y posteriormente expropiadas en 1769, lo que supuso el inicio del declive de estos establecimientos. Liérganes fue clausurado en 1795 mientras que La Cavada permaneció abierta hasta 1834, tras muchos años de una actividad muy reducida y mediocre.

En cuanto al sistema de producción, el soplado necesario para conseguir el óptimo rendimiento de los hornos, y con ello la buena calidad del hierro colado, se obtenía a partir de la fuerza motriz generada por las rápidas aguas del río Miera. Las coladas de mejor calidad se destinaban a la fabricación de la artillería, mientras que las de peor calidad eran destinadas a la producción de munición. Respecto a las municiones, una bala ordinaria o «rasa» del calibre 24 tenía un peso medio de 23,45 libras, en un intervalo comprendido entre las 22 y las 24,38 libras; la bala del calibre 18 pesaba de media 17,5 libras, y la calibre 10, unas 9,81 libras (Alcalá-Zamora y Queipo De Llano, 1975: 177-224).

Junto a este tipo de bala ordinaria se fabricaron otras de tipo palanqueta destinadas a desarbolar a las embarcaciones: bala de metralla, bala roja, bala enramada (dos medias balas unidas mediante cadenas o palancas) y bala estrellada (cilindro compuesto por cuatro conos unidos por cadenas). La supervisión de la fabricación de munición se encargaba al cuerpo de artillería. Así, se controlaban los calibres mediante uso del compás y se supervisaba el estado de la superficie exterior del proyectil. Sin embargo, el control sobre el moldeo y la calidad de la producción era más difícil, y quedaban normalmente bajo la pericia del fundidor (Cámara Muñoz, 2005: 118).

En paralelo al declive de las factorías de Liérganes y La Cavada se establecieron otras seis nuevas fundiciones estatales de municiones de artillería en Eugui (1766), San Sebastián de la Muga (1771), Jimena de la Frontera (1777), Orbaiceta (1784), Trubia (1794) y Sargadelos (1974). En estas fábricas se obtuvieron producciones relativamente escasas e intermitentes, debido principalmente a las distintas guerras que tuvieron lugar en ese periodo.

De estas, la más relevante fue la Real Fábrica de Armas y Municiones de Orbaizeta que estuvo activa durante un corto periodo de tiempo (1784-1884). Esta fábrica llegó a contar con cuatro hornos de fundición del hierro, pero a pesar de ello, su producción fue irregular debido a las interrupciones en los conflictos bélicos, destrucciones o incendios fortuitos. La producción se destinó exclusivamente al abastecimiento de munición para los ejércitos de América (Rabanal Yus, 1990).

Hasta finales del siglo XVIII la inmensa mayoría de la producción española de munición para artillería se realizaba fundamentalmente en el complejo Eugui-Orbaiceta. Así, en 1788 se fabricaron 1.873 balas de los calibres ¼, ½, 1, 4, 8, 12, 16 y 24, en 1792 36.119 balas y 2.547 bombas, y en 1791 4.506 granadas y 3.669 bombas (Sánchez-Delgado, 2001: 269-295).

En este trabajo se han estudiado cuatro balas de cañón datadas entre principios del siglo XVII y principios de siglo XIX y procedentes de un fuerte situado en México (Fuerte San Juan de Ulúa, Veracruz), de dos pecios de origen español (San José, 1620; cañonera, 1808), y de un pecio francés (Fougueux, 1805). En algunos casos los resultados han sido podido ser

comparados con los obtenidos por otros autores para balas de cañón procedentes de las fundiciones situadas en el norte de España durante este periodo, en el complejo Liérganes-La Cavada y en Orbaiceta.

Material y métodos

En este trabajo se han estudiado cinco balas de hierro colado con diferente cronología, todas ellas de geometría esférica, pero de diferentes pesos y dimensiones. En orden cronológico:

- Bala 1. Perteneciente al pecio del San José, buque de la armada de Filipinas hundido en 1620 tras un temporal en la bahía de Bolonia, estrecho de Gibraltar (SO, España).
- Bala 2. Perteneciente a un cañonero español hundido en 1808 tras un temporal en la bahía de Bolonia, estrecho de Gibraltar (SO, España).
- Bala 3. Perteneciente al pecio del Fougueux, buque de la armada francesa hundido en 1805 tras la Batalla de Trafalgar (SO, España).
- Bala 4. Perteneciente a una bala del fuerte de San Juan de Ulúa (Veracruz, México), datada posiblemente en 1825.

La caracterización de estas balas se llevó a cabo mediante la combinación de técnicas de análisis químico, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X (EDX), caracterización metalográfica y ensayos de microdureza.

Resultados y discusón

Los procesos de moldeo de balas de cañón en Francia se encuentran ampliamente descritos en (Diderot y D'alembert, 1765) según las ordenanzas de la época. Estos procesos fueron probablemente heredados en las fundiciones del norte de España. En (Setién y Díez-Aja, 2008: 306) dividen en dos las tipologías que podían presentar las balas coladas directamente desde un horno alto debido a la falta de calidad constante en el arrabio producido:

1. Tipo fundición blanca, con ledeburita y cementita como constituyentes principales.
2. Tipo fundición gris, con estructura perlítica o ferrítico-perlítica. Esta última era la ideal dada su tenacidad superior, que disminuiría el riesgo de rotura frágil de la bala en el momento del disparo.

Tabla 1
Composición nominal de la bala 1 (Pecio del San José, 1620) y la bala 2 (Pecio cañonero, 1808)

%	C	Si	Mn	S	P	Fe
Bala 1	3,8	0,44	0,35	0,11	0,07	95,24
Bala 2	3,4	1,6	0,51	0,01	0,19	94,29

En las balas analizadas en este trabajo encontraremos ambas tipologías.

Así, la bala 1 recuperada del pecio del San José (1620) presenta un contenido en carbono del 3,8% y de silicio de 0,44%, sugiriendo que en este caso se trata de una fundición blanca hipoeutéctica. Mientras, el análisis de la bala 2 perteneciente al cañonero de Bolonia (1808) muestra un contenido en carbono del 3,4%, con un porcentaje de silicio muy superior al de la bala 1 (1,6%). Ambos análisis se muestran en la tabla 1.

El contenido más alto de silicio de la muestra de la bala 2 dio lugar a un mayor grado de grafitización para una misma velocidad de enfriamiento, por lo que esta pieza debe mostrar más cantidad de grafito que la bala 1, de menor contenido de silicio. Esto da lugar a que la bala 1 presente un contenido en carburo de hierro más elevado que la bala 2.

La observación de muestras de ambas balas a microscopio metalográfico tras el ataque con reactivo nital-2 permite (fig. 1) observar la presencia de abundantes láminas de grafito sobre una matriz de perlita y ferrita en la bala 2, mientras que en la bala 1 la presencia de láminas de grafito sobre una matriz de cementita (CFe_3) y perlita es menor (fig. 1).

Por otro lado, la muestra analizada de la bala 1 presenta una mayor cantidad de grafito en la zona interior o núcleo de la bala, que es la región de enfriamiento más lento correspondiente a la zona más externa. Este efecto apenas se puede apreciar en la bala 2, en la que un contenido en silicio más elevado (1.6%) ha favorecido la reacción de descomposición del carburo de hierro en grafito y ferrita.

Con posterioridad al ataque metalográfico, se llevaron a cabo medidas de dureza Vickers diferencian-

Tabla 2
Datos de microdureza (HV) de la bala 1 (Pecio del San José, 1620) y la bala 2 (Pecio cañonero, 1808)

Bala 1		**Bala 2**	
Región blanca	Región perlítica	Región blanca	Región perlítica
943 HV	370 HV	534 HV	354 HV

do los ensayos en las regiones de fundición blanca y perlítica que se observaban en la matriz. Estos resultados se muestran en la tabla 2. Los datos de microdureza están en buen acuerdo con lo expuesto anteriormente. Así, la presencia de una mayor cantidad de carburo de hierro en la región blanca de la bala 1 justifica su mayor dureza (943 HV frente a 534 HV), mientras que en la región perlítica la dureza es similar en ambas balas (370 HV y 354 HV).

Las diferencias que se han observado en las microestructuras de ambas balas y en sus propiedades mecánicas, atribuibles al proceso de fundición, se encuentran principalmente en un contenido en silicio sensiblemente diferente (1,6% frente a 0,44%) y en una velocidad de enfriamiento distinta. En efecto, cantidad de silicio y velocidad de enfriamiento influyeron en el proceso de fabricación de las fundiciones; así, la bala 2 con un alto contenido de silicio y una velocidad de enfriamiento lenta dio origen a una fundición gris más blanda, mientras que la bala 2 con menor contenido en silicio y sometida a un enfriamiento más rápido, dio lugar a una fundición blanca más dura.

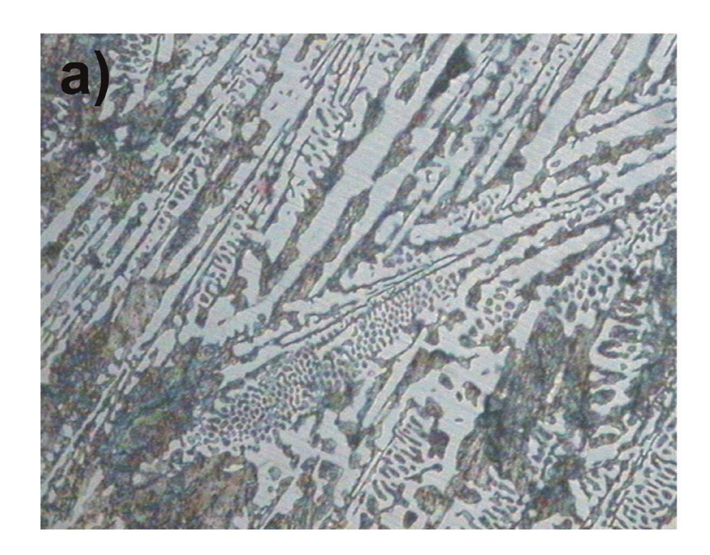
Las referencias bibliográficas que permitan contrastar estos datos con otros provenientes de otras balas obtenidas de las fundiciones de Liérganes-La Cavada o Orbaiceta son realmente escasas.

En (Setién y Díez-Aja, 2008: 307) se recogen unos análisis realizados en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) llevados a cabo sobre diversas balas de cañón de La Cavada y publicados en (Alcalá-Zamora y Queipo de Llano, 1974: 69-73). En estos análisis, el contenido promedio de carbono se sitúa escasamente por encima del 2%, el manganeso entre el 0,6 y el 1% y el silicio en torno al 0,3%, estableciéndose el contenido de azufre entre 0,05 y 0,11% y el de fósforo en el 0,1% (tabla 3).

Sin embargo, análisis más modernos llevados a cabo sobre una bala recuperada de las ruinas de Lierganes (Setién y Díez-Aja, 2008: 307) muestran un elevado contenido en carbono (3,7%), lo que unido al moderado contenido en silicio (0,53%) sugiere que en este caso se trata de una fundición blanca (tabla 4). A esta hipótesis contribuye la alta dureza encontrada en la bala, con un valor promedio superior a los 832 HV (tabla 4).

Los porcentajes de C y Si y el valor de la microdureza son muy similares a los obtenidos en la bala 1 obtenida del pecio del San José. Es posible que la munición encontrada en el pecio del San José se fabricase siguiendo unos procedimientos metalúrgicos muy similares a los empleados en Liérganes.

En estas primitivas fábricas, el objetivo era conseguir coladas de fundición gris, con estructura perlítica



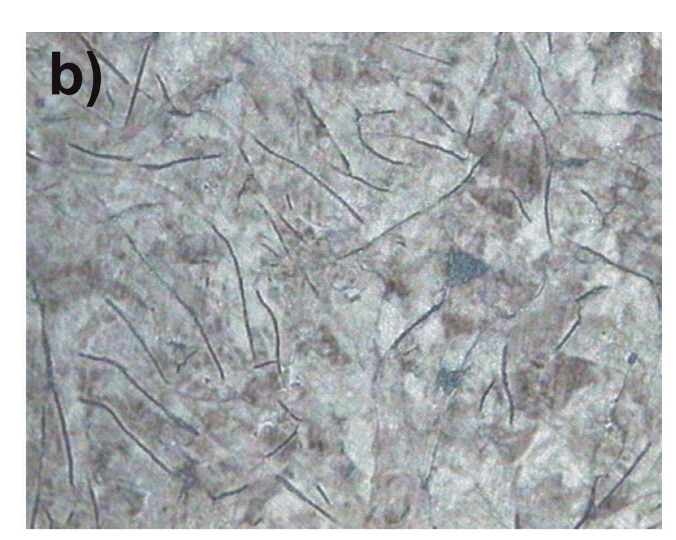



Figura 1. Microfotografías tras ataque con nital-2, a 200X: a) bala 1, b) bala 2.

Tabla 3
Análisis en % de una bala de cañón de La Cavada (Setién y Díez-Aja, 2008: 307

C	Si	Mn	S	P	Fe
>2%	0,3	0,6-1	0,05-0,11	0,1	resto

Tabla 4
Análisis en % de una bala de cañón de Liérganes (Setién y Díez-Aja, 2008: 307)

C	Si	Mn	S	P	Fe
3,7	0,53	0,37	0,10	0,074	95,23

Tabla 5
Análisis en % de una bala de cañón de Orbaiceta (Berlanga Labari, 2003: 780)

C	Si	Mn	S	P	Fe
3,1	1,8	0,62	0,01	0,27	94,2

Tabla 6
Análisis en % de la bala 3 (pecio del navío Fougueux, 1805)

C	Si	Mn	S	P	Fe
5,142	0,61	0,64	0,022	0,083	93,503

o ferrítico-perlítica y de mayor ductilidad, frente a las fundiciones blancas, con ledeburita y cementita como constituyentes principales, de mayor dureza y con una tenacidad menor, y con las que era difícil evitar roturas frágiles del proyectil en el momento del disparo. No obstante, la calidad de las coladas obtenidas no era constante, pudiendo dar lugar a material frágil y con elevada presencia de escoria y defectos. Estos fallos eran más habituales en los procesos de fabricación de los proyectiles, sometidos a un menor control del maestro fundidor que el de las piezas de artillería.

En el caso de las factorías de Liérganes y La Cavada, los hornos altos tenían poca capacidad de soplado en sus barquines, lo que, unido a su poca altura, daba lugar a temperaturas relativamente bajas, quedando muy limitada la reacción entre el C y el SiO de la escoria (Setién y Díez-Aja, 2008: 304). Esto facilitaba que en la mayor parte de las ocasiones el hierro colado obtenido estuviese constituido por fundición blanca.

Por otro lado, en Berlanga Labari (2003: 780) se lleva a cabo el análisis de una bala de cañón y una bola de hierro para molienda recuperadas de las ruinas de Orbaiceta (tabla 5). El análisis de la bala de cañón, muestra un porcentaje de C del 3,1%, mientras que el de Si se sitúa en 1,8% , mostrando una fabricación con fundición de hierro hipoeutéctica. La microdureza en la zona región blanca es de 597 HV, mientras que en la zona perlítica es de 350 HV.

Estos datos evidencian que se trata de una fundición gris, muy similar a la analizada en la bala 2 del pecio del cañonero de Bolonia, y por lo tanto se puede plantear la hipótesis de que la bala 2 fuese fabricada siguiendo los procedimientos empleados en Orbaiceta a partir de una determinada época, probablemente a principios del siglo XIX.

Así, en 1794 se ordena la puesta en funcionamiento de los nuevos hornos construidos en las fábricas de Eugui y Orbaiceta para aumentar la producción de municiones necesarias para la guerra (Sánchez Delgado, 2001: 237).

Estos nuevos hornos comienzan a producir excelentes resultados a partir de 1805. Las mejoras en los hornos consistieron en el aumento de la capacidad de soplado y en el incremento de su altura con respecto a los que existían en La Cavada y Liérganes. Estas mejoras permitieron aumentar el contenido de Si (Setién y Díez-Aja, 2008: 304), pasando este desde los niveles originales al 0,7% (fundición blanca), al 1,1% (fundición atruchada), y finalmente, por encima de este valor y hasta el 2,5% (fundición gris). A partir del siglo XIX la fundición se obtendría ya a partir de cubilotes y no de hornos altos.

La bala 3 perteneciente al pecio navío francés Fougueux (1805) presenta una una estructura de fundición gris, con escamillas de grafito y relleno perlítico (cementita α -Fe) (fig. 2). En algunas zonas, el grafito

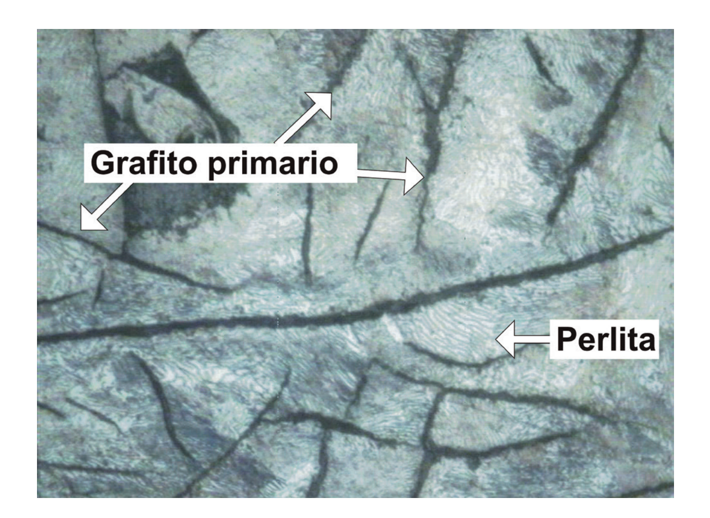


Figura 2. Micrografía de la bala 3, a 1000X.

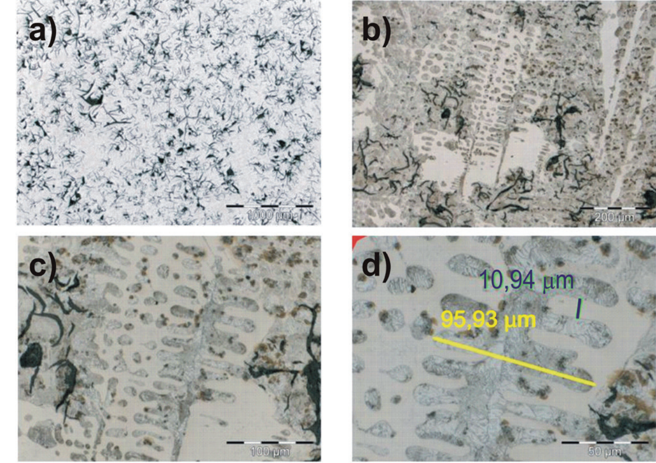


Figura 3. Micrografías: a) Vista general de la muestra de la bala 4 a 50X, b) laminas de carbono y la microestructura dendrítica a 200X, 500X y 1000X.

está combinado con hierro, formando cementita. En la metalografía se observan láminas de grafito primario o tipo C, conocido como «grafito espuma», característico de fundiciones hipereutécticas. Este dato se confirma con el análisis composicional de la muestra, (tabla 6) en la que se confirma un contenido un carbono equivalente superior al 4,3%, teniendo en cuenta la contribución de P y del Si.

Los transeptos de microdureza se realizaron desde la superficie del objeto hacia el núcleo metálico. Las medidas de dureza variaron entre valores máximos de 629,8 HV en la zona metálica remanente, y mínimos de 369,5 HV en la región perlítica.

Los valores composicionales obtenidos del la bala del Fouguex no se parecen a los observados en los proyectiles del San José y del cañonero de Bolonia. Sin embargo, su composición guarda cierta similitud en la bala 4, extraía de los almacenes del Fuerte San Juan de Ulúa (Veracruz, México) (tabla 7).

Como se puede observar en la figura 3 a diferentes aumentos, el aspecto general de la muestra obtenida de esta bala es el característico de una fundición gris con un matriz ferrítico-perlítica y láminas de grafito del tipo C. Las grandes estructuras de láminas de esta muestra, que tienen una orientación al azar son, como ya hemos comentado, típicos del «grafito espuma» que generalmente se encuentran en hierros hipereutécticos. Esta microestructura por lo general proporciona un material más rígido, con mayores propiedades de conductividad térmica asociadas con fundiciones grises de hierro hipereutéctico. En algunas áreas, las láminas parecen formar un incipiente patrón tipo roseta (fig. 3a), que no es homogénea entre las otros partículas de carbono.

En la figura 3c y 3d, se muestra un patrón dendrítico bien definido, asociado probablemente a una velocidad de enfriamiento muy lento, característica de la solidificación de la temperatura ambien-

Tabla 7
Análisis en % de la bala 4 (Fuerte San Juan de Ulúa, Veracruz, México)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ti	V	Pb	Fe
4,377	0,3085	0,1497	0,0322	1,4091	0,0128	0,0231	0,0865	0,0011	93,6

te. Como se verá más adelante la presencia de partículas de titanio también se evidencia en toda la muestra. Este porcentaje de titanio en la bala, 0,0231 wt% (tabla 7), muestra consistencia con la matriz ferrítico-perlítica obtenida por la muestra analizada, ya que a porcentajes menores a 0,068 wt% se promueve esta microestructura del hierro gris (Lerner, 2003: 143). Así mismo, es común encontrar en este tipo de fundiciones las partículas de titanio dentro de las regiones perlíticas como se identificó en la bala analizada. Si el porcentaje de Ti se incrementa por arriba de 0,09 wt. % se promueve la formación de láminas de grafito tipo D.

Conclusiones

Se han analizado cuatro balas de cañón de diferente cronología. Las balas 1 y 2 pertenecientes a dos pecios de distinta cronología fueron fabricadas con fundición de hierro hipoeutéctica. Pese a que el objetivo de las fábricas de artillería debía ser la obtención de proyectiles de hierro dúctil (fundición gris), el poco control de los procesos de manufactura en los primeros tiempos de estas fábricas pudo dar lugar a fundiciones blancas, extremadamente duras y frágiles y por lo tanto de baja calidad para el uso armamentístico. Estos análisis han sido cotejados con los obtenidos por otros autores en las fundiciones de Liérganes, La Cavada y Orbaiceta.

Por otro lado las balas 3 y 4 fueron fabricados con fundición de hierro hipereutéctico. Estas balas proceden en su caso de un pecio de origen francés, y de una fortificación en México. En ambos casos, bien por provenir de Francia, un país con una metodología siderúrgica más perfeccionada, bien por la época de manufactura más moderna, se observa un material mucho más apropiado para su empleo en balística.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, en el proyecto «ARQUEOMONITOR» referencia CTM2010-16363.

Bibliografía

Alcalá-Zamora y Queipo de Llano, José (1974): *Historia de una empresa siderúrgica española. Los Altos Hornos de Liérganes y La Cavada. 1622-1834*. Santander: Diputación Provincial. Institución Cultural de Cantabria del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro de Estudios Montañeses, pp. 69-73.
— (1975): *Evolución del tonelaje de la flota de vela española durante los siglos modernos*. Zaragoza: Estudios del Departamento de Historia Moderna, pp. 177-224.

Berlanga Labari, C.; Erro Arregui, J. M.; Fernández Carrasquilla, J., y Suárez Sanabria A. (2003): «Caracterización de dos bolas de cañón procedentes de la antigua fábrica de armas de Orbaiceta (Navarra)». *Anales de Ingeniería Mecánica*, vol. 14, n.º 2, pp. 778-783.

Cámara Muñoz, Alicia (coord.) (2005): *Los ingenieros militares de la monarquía hispánica en los siglos xvii y xviii*. Madrid: Fernando de Villaverde Ediciones, p. 118.

Diderot, D., y D'Alembert, J. B. (1765): *L'Encyclopédie*, París: Braisson.

Fernández, Francisco (1989): «Astilleros y construcción naval de la España anterior a la ilustración». *España y el ultramar hispánico hasta la Ilustración: I Jornadas de historia marítima*. Madrid: Instituto de Historia y Cultura Naval, pp. 35-62.

Lerner, Yury (2003): «Titanium in the Rapidly Cooled Hypereutectic Gray Iron». J*ournal of Materials Engineering and Performance,* vol. 12, n.º 2. ASM International, pp. 141-146.

Rabanal Yus, Aurora (1990): *Las Reales Fundiciones Españolas del siglo xviii. Arquitectura y vida militar en la España del Siglo de las Luces*. Colección Marte. Madrid: Servicio de Publicaciones del Estado Mayor del Ejército.

Sánchez-Delgado, Ana Carmen (2001): «La Real Fábrica de Orbaiceta (Navarra). Arqueología Industrial y Campos de Trabajo, 1986-1991». *Trabajos de arqueología Navarra*, n.º 15, pp. 269-295.

Setién, J., y Díez-Aja, J. A. (2008): «Aproximación histórica y metalúrgica a los primeros hornos altos españoles: las fábricas de artillería de Liérganes y La Cavada». *Revista de Metalurgia*, vol. 44, n.º 4, pp. 299-309.

Torrejón, Juan (1997): «La artillería en la Marina Española del siglo XVI». Militaria, Revista de Cultura Militar, n.º 10. Madrid: Servicio de Publicaciones UCM, pp. 291-324.

Estudio y aplicación del agente quelante DTPA (ácido dietilentriamino pentaacético) como tratamiento de conservación y restauración a una obra de orfebrería con esmaltes

M.ª Llanos Flores Madrona
Laboratorio de Restauración de Metal y Orfebrería, Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Culturals, Castellón
llanosfloresmadrona@hotmail.com

Livio Ferrazza
Laboratorio de Materiales, Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Culturals, Castellón

400

Resumen

La Basílica de los Desamparados de Valencia y la Generalitat Valenciana, a través del Área de Metal y Orfebrería del Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Culturals, han querido contribuir conjuntamente en la restauración y recuperación de un portapaz que alberga la imagen de Nuestra Señora la Virgen de los Desamparados. Esta obra, que forma parte de la orfebrería valenciana de mediados del siglo xx, fue creada por el orfebre valenciano Vicente March Lázaro en el año 1948.

Realizada en plata, en parte cincelada, fundida, dorada y coloreada; el conjunto se complementa con piezas en oro, platino y cobre, decoradas con brillantes, diamantes, esmaltes y aljófares de perlas. Es una obra de extraordinaria calidad que mereció toda nuestra atención, porque se encontraba en un estado de conservación preocupante, con deterioros provocados no sólo por el paso del tiempo y la problemática de los materiales, sino también por haber estado en un lugar muy húmedo. Los distintos elementos mostraban deterioros fundamentalmente debidos al proceso de mineralización del cobre expuesto a los agentes externos de degradación y por el nivel de humedad que habían recibido.

La restauración se ha planteado teniendo en cuenta lo importante que era recuperar una obra de estas características, realizando un profundo examen de su estado de conservación mediante técnicas no destructivas, como la microscopía electrónica de barrido a presión variable VP-SEM acoplada a un sistema de microanálisis EDX, analizando sus materiales constitutivos, técnicas de ejecución y deterioro, y estudiando cómo aplicar los tratamientos de DTPA con las proporciones adecuadas, sin perjudicar el conjunto y conseguir conservar su identidad.

Ha sido un trabajo interdisciplinar, donde la restauración y los estudios científicos han aportado sus conocimientos para lograr un resultado final respetuoso con la obra.

Palabras clave

Orfebrería, esmaltes, DTPA, agente quelante, VP-SEM.

Abstract

Desamparados Church in Valencia and the Generalitat Valenciana, with the Department of Metal and Goldsmith of the Valencian Institute of Conservation and Restoration of Cultural Heritage, decided to contribute together to the restoration and recovery of a religious object, which houses the image of Nuestra Señora la Virgen de los Desamparados. This work was made by the valencian goldsmith Vicente March Lázaro in 1948.

Made of silver, chiseling, cast, gilding and partially colored, complemented with pieces in gold, platinum and copper, decorated with diamonds, enamels and pearls. Together with its extraordinary quality, his worrying state of conservation called our attention. The artwork was in poor state of conservation caused not only by the passage of time and the deterioration of materials, but also for having been placed in a very humid place for a long time. Different elements present a considerable deterioration mainly due to the process of copper mineralization due to its exposure to external agents of degradation and to high level of humidity of the places that originally housed the art piece.

A study on the state of conservation through non-destructive techniques has been conducted before the restoration: scanning electron microscopy variable pressure VP-SEM coupled with an EDX microanalysis system, have been used to analyze its constituent materials, execution techniques and deterioration, and to decide how to apply the DTPA treatments in the correct proportions without adversely affecting the appearance of the art work.

It was an interdisciplinary work, where restoration and scientific studies, have contributed with their own knowledges to achieve a final result respectful of the art work.

Keywords

Goldsmith, enamel, DTPA, a chelating agent, VP-SEM.

Introducción

La restauración del portapaz de Nuestra Señora la Virgen de los Desamparados ha sido la ocasión para realizar un importante estudio científico de la obra, con el objetivo de estudiar los materiales y su estado de conservación determinando sucesivamente la metodología de restauración utilizada.

Obra realizada en plata, en parte cincelada, repujada, fundida, dorada y coloreada, se complementa con piezas en oro, platino y cobre; va decorada con aljófares de perlas, brillantes, diamantes y esmaltes, (figs. 1 y 3). El autor es Vicente March Lázaro y data del año 1948.

Introducción histórica

La Basílica de los Desamparados de Valencia es el templo donde se venera a la patrona de dicha ciudad y de su región, la Virgen de los Desamparados (*Mare de Déu dels Desamparats*, en valenciano), cuya celebración se corresponde con el segundo domingo de mayo.

El origen de esta advocación de la Virgen María surgió a principios del siglo xv. Un sacerdote llamado Jofré fundó en Valencia un hospicio para enfermos mentales. Posteriormente se amplió acogiendo a niños huérfanos y desamparados, porque debido a la gran mortandad que provocaron la peste negra y el hambre de aquella época muchos se quedaron sin padres, abandonados en la calle. Dichas circunstancias dieron lugar a la creación de la hermandad de *Nostra Dona Sancta dels Folls Innocents e Desamparats* (Nuestra Señora de los Locos e Inocentes).

Dos años después, en 1411, se nombró patrona de dicha hermandad a la Virgen de los Desamparados como madre de los allí acogidos. La leyenda cuenta



Figura 1. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Antes del tratamiento de restauración. Fotografía: Pascual Mercé.

que fue creada por los ángeles en 1414 en un lugar llamado La Ermita.

La Virgen se caracteriza por mostrar una ligera inclinación hacia delante por lo que, cariñosamente, la llaman La Geperudeta (La Jorobadita). El 3 de junio de 1493 Fernando el Católico, en un Privilegio Real, le concedió el título de *Verge dels Innoscents e Desamparat*s.

El Papa León XIII concedió una Bula Pontificia el 21 de abril de 1885, nombrándola patrona de la ciudad. El 15 de octubre de 1921, el Papa Benedicto XV concedió el privilegio para su coronación y el 21 de abril de 1948 se consiguió la dignidad basilical gracias al Breve Pontificio firmado por SS. Pío XII.

El portapaz fue creado a raíz de dicho acontecimiento por el orfebre valenciano Vicente March Lázaro; este artista pertenecía a una importante familia de obradores valencianos cuyos orígenes se remontan al siglo XIX, entre 1850 y 1860.

La obra lleva en su cara posterior hacia la parte inferior izquierda, su sello con las palabras «V MARCH» y la flor de lis. En la parte superior central la leyenda «XXV ANIVERSARIO DE LA CORONACIÓN PONTIFICIA DE NTRA, SEÑORA DE LOS DESAMPARADOS. Mayo 1948» confirmando dicho acontecimiento (fig. 3).

Descripción de la obra

La Basílica de los Desamparados de Valencia alberga obras muy importantes entre las que se encuentra este desconocido portapaz que será el protagonista de nuestra investigación.

El orfebre realizó una obra de aspecto extraordinario inspirándose en el Altar Mayor, donde se venera a la Virgen. En él vemos, entre dos columnas de orden corintio que sustentan un entablamento (bóveda con cúpula semiesférica), una hornacina venerada recorrida por aljófares de perlas, adorno central bajo el que aparece la Paloma Eucarística, dos pequeños ángeles y la imagen de Nuestra Señora la Virgen de los Desamparados. Ella porta una azucena en su mano derecha, en su brazo izquierdo sostiene al Niño Jesús, el cual sujeta una cruz con aljófares de perlas entre sus bracitos.

El fondo estrellado se complementa con decoración de brillantes engarzados por motivos vegetales. A sus pies dos ángeles de plata coloreada, con pátinas traslúcidas en ocre, rojo anaranjado y negro azulado, sustentan las nubes donde descansan los pies de la Virgen. Debajo, en el centro, el escudo de Valencia con las barras cinceladas en una pieza romboidal exenta, de cobre dorado, esmaltado en amarillo y rojo transparentes.

El conjunto va coronado con un remate a modo de medallón de cobre fundido y bañado en oro, con fondo esmaltado en azul transparente del que sobresalen dos ángeles de rodillas a los pies de una cruz de platino patinado y diamantes. Por encima, una corona real de alpaca plateada, recortada y cincelada, también con pátina artificial de envejecimiento. A los lados, cuernos de la abundancia en plata fundida y envejecida; de ellos surgen ramilletes de flores en cobre con tallos y hojas de plata en parte coloreada. Debajo, perlas engarzadas en hilos en plata simulando racimos de uva (con hojas en plata envejecida, todas recortadas, grabadas y moldeadas).



Figura 2. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de la obra, antes del tratamiento de restauración: a) imagen de la Virgen de los Desamparados con el Niño Jesús; b) adorno superior con esmalte azul transparente. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.

Estado de conservación

En el Laboratorio de Metal y Orfebrería del Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Culturals estudiamos detenidamente las condiciones en las que llegó y vimos que era una obra de excelente calidad que merecía toda nuestra atención. A pesar de que la mayoría de las piezas eran de plata dorada y en parte coloreada, mostrando los problemas de corrosión típicos de este metal, algunas se encontraban en un estado de conservación preocupante, con deterioros provocados no sólo por el paso del tiempo y por haber estado en un lugar húmedo que aceleró los procesos de degeneración, también por la cantidad de cobre que llevaban algunas en su aleación con la plata o porque otras eran únicamente de cobre.

Se apreciaba claramente cómo los distintos elementos deteriorados tenían, fundamentalmente, un alto nivel de corrosión debido al proceso de mineralización de su material, expuesto a los agentes externos de degradación (figs. 4, 5 y 6).

Por otro parte, al desmontarlo, vimos que algunos tallos de los racimos de uvas estaban partidos y uno de los ramilletes de flores iba fragmentado en dos, justo en la unión con las hojas del remate del ramo. Además, en la cruz de platino que va sobre el adorno superior faltaba una piedra preciosa (seguramente un diamante); el metal del cabujón que lo albergaba, por su aspecto, parecía muy deteriorado pero en realidad sólo era una pátina.



Figura 3. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de la cara posterior con el sello «V MARCH» y la leyenda «XXV ANIVERSARIO DE LA CORONACIÓN PONTIFICIA DE NTRA, SEÑORA DE LOS DESAMPARADOS. Mayo 1948». Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona y Pascual Mercé.



Figura 4. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de su aspecto antes de la restauración. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.

Proceso de restauración

Ante el estado de conservación que presentaba el conjunto, se propuso una línea de intervención que solucionara los focos de corrosión, las roturas y los aspectos estéticos, asegurando al máximo su conservación, teniendo en cuenta lo importante que era conservar y restaurar una obra de estas características.

Concluidas las pruebas y conociendo cómo respondían los productos químicos sobre las diferentes muestras, se comenzó el desmontaje de todas las piezas del portapaz cuidadosamente: primero las dos mayores formadas por dos planchas de plata; la anterior o frontal constituida por los elementos ya descritos y la posterior, una gruesa plancha de plata recortada en su color, con el texto grabado y el sello que también se ha citado anteriormente. Las dos iban unidas por unos tornillos de varilla roscada soldada a la parte anterior, con sistema de cabezas de remates cerrados o embellecidos, todo de plata, igual que el soporte de gran tamaño sobre el que se apoya el conjunto.

En primer lugar se hizo una limpieza mecánica eliminando la suciedad superficial con pincel. Luego se comprobó si llevaba un barniz protector para eliminarlo antes de comenzar con la limpieza físico-química (como no lo llevaba), se continuó desengrasando con un jabón neutro al 3% en agua destilada

caliente, se aclaró y secó bien para, posteriormente, continuar eliminando el resto de depósitos superficiales de suciedad en las zonas doradas, sobre las perlas y las piedras preciosas, con pinceles de pelo de marta impregnados en etanol, secando con hisopos de algodón, siempre respetando las pátinas artificiales realizadas por el orfebre (fig. 7). En otros casos, como en los ramilletes de flores y algunas zonas de la plata, llenos de sales de cobre, o en la pieza posterior, asa y tornillos, tuvimos que plantear un tratamiento diferente que ayudara a su limpieza. Para esta fase se decidió ensayar el ácido dietilentriamino pentaacético (DTPA).

El DTPA es un derivado del ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), un compuesto con capacidad de quelación, utilizado para la limpieza de superficies metálicas y pétreas delicadas (sabemos que el DTPA también es empleado por la medicina o la agricultura). En cuanto a la aplicación en nuestro campo, el producto ha sido utilizado en tratamientos de limpieza de bronces arqueológicos y bronces dorados, con buenos resultados.

Las pruebas con el ácido dietilentriamino pentaacético DTPA, fueron realizadas con el producto de la casa Acros Organics: Diethylenetriaminepentaacetic acid, pentasodium salt, 40% in aqueous solution®.

El productos diluido al 15% en agua destilada con un 1,5% de tensioactivo no iónico (Triton X-100 PRS de la Panreac), fue previamente aplicado mediante pincel, hisopos de algodón y por inmersión, en piezas ajenas a la obra. Después se comprobaron los resultados con observaciones mediante microscopía electrónica a presión variable.

Aunque nuestra intención a la hora de poner el DTPA era de emplearlo en breves aplicaciones, al rea-



Figura 5. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de la corrosión en las flores de cobre. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.

Figura 6. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de las pátinas artificiales, combinadas con las pátinas de alteración que afectan a los metales. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.



Figura 7. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Procesos de limpieza de las superficies metálicas. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.

Figura 8. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles de los procesos de limpieza de las superficies metálicas y de la soldadura en frío de las roturas. Fotografía: M.ª Llanos Flores Madrona.

lizar las pruebas se consideró oportuno aumentar el tiempo de exposición del producto hasta una hora. La evaluación nos permitió observar en un tiempo extremo qué podría ocurrir en las muestras.

De esta forma se observó que las perlas empleadas para el ensayo no se podían limpiar nada más que con agua jabonosa o con etanol. La acetona y el DTPA provocaban deterioros agresivos en su superficie. En las piezas metálicas donde se evaluó el producto no se apreciaron alteraciones en su superficie.

Las muestras de esmaltes tampoco sufrieron deterioros, ni las piezas de oro con brillantes que se usaron para ensayar. Estos materiales se quedaron limpios y sin alteraciones.

En base a los resultados de los ensayos, se decidió utilizar el DTPA en la limpieza de las superficies metálicas del portapaz. Las piezas que tenían sales de cobre y la plata oscurecida respondían muy bien a la limpieza al ser impregnadas con DTPA al 15%. Según la cantidad de corrosión, se necesitaron más o menos aplicaciones del producto (fig. 8).

Antes de montar la obra, se restauraron las roturas de los tallos y las hojas con soldadura en frío. Luego se lustró toda con hisopos de algodón, el resultado fue una limpieza homogénea, respetando las pátinas en las zonas coloreadas, los detalles grabados, los esmaltes, los diamantes, las piedras preciosas y las perlas. Finalmente la plata se protegió con un copolímero acrílico al 5% en xileno, sin tocar las perlas (figs. 9 y 10).



Figura 9. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Antes y después del tratamiento de restauración. Fotografía: Pascual Mercé.



Figura 10. Portapaz de la Virgen de los Desamparados. Detalles del antes y del después del tratamiento de restauración. Fotografía: Pascual Mercé.

Estudios científicos

Se realizó un examen del estado de conservación del portapaz mediante técnicas instrumentales no destructivas, como la microscopía electrónica de barrido a presión variable VP-SEM acoplada a un sistema de microanálisis EDX, posteriormente se analizaron sus materiales constitutivos, las técnicas de ejecución y el deterioro.

También el estudio ha permitido observar cómo actuaban las diferentes aplicaciones de los tratamientos de DTPA, alcohol y acetona, con las proporciones adecuadas, ensayadas anteriormente con muestras ajenas a la obra, para de esta forma no perjudicar el conjunto procurando conservar su identidad.

En el presente trabajo se pretende, además, dar importancia a la posibilidad de realizar estudios directamente sobre los diferentes elementos que pueden constituir una pieza de orfebrería, sin que se realice una toma de muestras y sin ningún tipo de preparación previa. Esta posibilidad es dada por el desarrollo de técnicas no invasivas como la microscopía electrónica de barrido a presión variable, que en la actualidad representa una de las herramientas que mejor responde a las necesidades en el campo del diagnóstico de los distintos elementos pertenecientes a orfebrería.

Las técnicas instrumentales utilizadas en este trabajo han sido la microscopía óptica empleando el microscopio Nikon modelo Eclipse 80i con cámara Nikon Ds-Fi1 y la microscopía electrónica utilizando el microscopio electrónico de barrido a presión variable de la Hitachi (VP-SEM), modelo S-3400N, equipado con espectrómetro de energías de rayos X dispersadas (EDX) de la Bruker modelo XFlash® con detector de Silicon drift droplet (SD3). Las condiciones de trabajo han sido: voltaje de aceleración entre 15 y 20 kV y tiempo de medida entre 30 y 200 s.

Figura 11a y 11b. Imágenes SEM en modalidad electrones retrodispersados de las muestras observadas en sección transversal. a) Muestra lámina del soporte. b) Muestra metálica de la cornucopia. Fotografía: Livio Ferrazza.

Resultados

El estudio composicional, el tecnológico y el del estado de conservación de los diferentes elementos metálicos que componen el portapaz, han seguido principalmente una metodología de tipo no invasiva, con la posibilidad de desmontar los pequeños elementos metálicos. De esta manera, se ha reducido a tres las muestras extraídas de la pieza en correspondencia con los soportes del portapaz y una muestra tomada de una cornucopia plateada. Los análisis se han realizado sobre superficies pulidas de las muestras incluidas en resina, método que nos permite acceder al núcleo de las mismas y obtener información sobre la naturaleza de los metales y de los procesos tecnológicos. A estas muestras se suman las diferentes concreciones superficiales, que han sido tomadas durante la fase de limpieza.

Los resultados sobre los componentes metálicos muestran:

– Soporte plateado: lámina metálica realizada en plata, con un contenido de cobre variable del 15 al 18%.
– Soporte dorado: lámina metálica elaborada con una aleación de plata, con un contenido de cobre entre un 23-25%, y un 4% aproximado de cinc. La superficie presenta una primera capa de plata de alta pureza, y el dorado final de oro, con un espesor medio de 1,5 µm. Esta última capa tiene un contenido de plata del 18-20% y de cobre del 3%.
– Cornucopia plateada: lámina metálica elaborada con una aleación de plata, con un 22% de cobre. Hay un plateado superficial con un 9,5% de cobre.

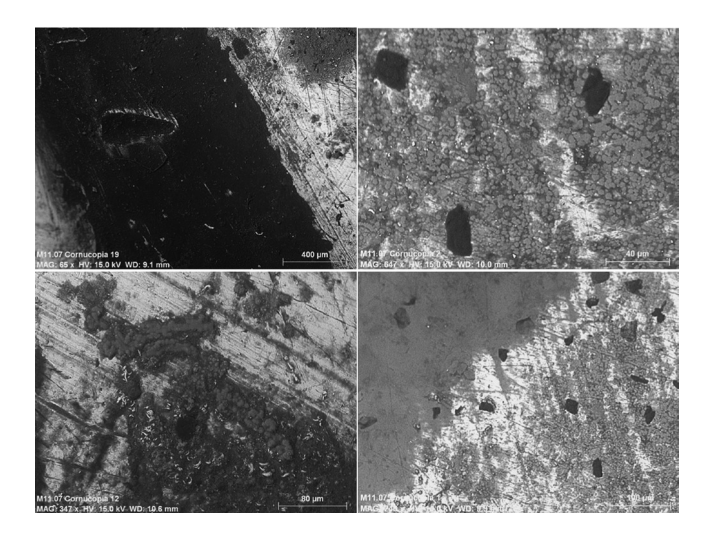


Figura 12. Imágenes SEM en modalidad electrones retrodispersados de la superficie de la cornucopia. Fotografía: Livio Ferrazza.

En las observaciones de las secciones transversales con microscopía óptica y electrónica, se observa cómo las láminas de los soportes presentan una microestructura propia de un material que ha sufrido un procesado de laminación. En el caso de la cornucopia se observa una estructura típica de un proceso de fusión (figs. 11a y 11b).

En cuanto a los ramos de flores, los elementos metálicos con tonalidades rojizas están formados por una aleación de cobre con pequeñas cantidades de plata y cinc. A diferencia de los elementos plateados que resultan ser elaborados con una aleación de plata con un 10% aproximado de cobre.

En las observaciones SEM se observa la presencia de veladuras coloreadas aplicadas sobre las superficies metálicas (figs. 12 y 13).

Otros elementos analizados han sido:

– Corona: realizada con alpaca. La aleación metálica contiene cobre al 66%, cinc 20% y níquel 14%. La superficie resulta ser plateada con una aleación metálica de plata con un 2% de cobre.
– Cruz: realizada en platino.
– Soportes metálicos de los esmaltes: elaborados en cobre dorado.

El estudio de los esmaltes se ha realizado directamente mediante el microscopio electrónico a presión variable, vista la posibilidad del desmontaje de estos pequeños componentes.

Los análisis semicuantitativos EDX de los elementos químicos que constituyen los esmaltes, han detectado una composición a base de vidrios plumbíferos, donde el contenido en silicio varía entre 20 y 25%, mientras que los contenidos de plomo van del 8 al 33%.

Otros elementos detectados han sido el sodio, introducido posiblemente como borato de sodio o carbonato sódico, utilizados como fundentes que permiten intensificar el efecto de los óxidos colorantes; y el potasio introducido también como fundente en forma de nitrato o de carbonato de potasio.

Otros elementos presentes en trazas como el aluminio, el magnesio y el calcio pueden ser considerados como posibles impurezas de las arenas de cuarzo.

El esmalte azul lleva además un 5% de cobre y un 6% de bario. Estos elementos pueden indicar la utilización de sales de cobre para conferir la coloración de la masa vítrea, mientras que el bario (en forma de carbonato o sulfato) es utilizado como fundente. En el caso del esmalte transparente rojo, la coloración puede ser producida por el cobre, presente con un contenido del 2%.

Además las observaciones SEM y los microanálisis EDX han permitido evaluar el estado de conservación de las superficies metálicas, definidas por:

– Alteraciones cromáticas con pérdida de la capa de oro superficial. Este fenómeno es debido a un desgaste del material por usura, y por los procesos de corrosión (figs. 12 y 13).
– Variaciones cromáticas pertinentes a procesos de alteración de la plata, formando pátinas superficiales de tonalidad oscura.
– Eflorescencias verdes esencialmente de sales de cobre. Se detectan diferente compuestos a base de cobre-sodio, compuestos constituidos sólo por cobre y, en casos puntuales, eflorescencias verdes de cloruros de cobre (fig. 14).
– Corrosión selectiva en correspondencia de las superficies metálicas de las flores. Esta alteración se manifiesta con la formación de concreciones blanquecinas donde se detectan los elementos del cobre y del cinc. Otras áreas presentan pátinas negras con presencia de cobre, cinc, sodio y azufre.
– Depósitos superficiales de suciedad con aluminosilicatos, sulfato de calcio, carbonato de calcio, componentes orgánicos, etc.

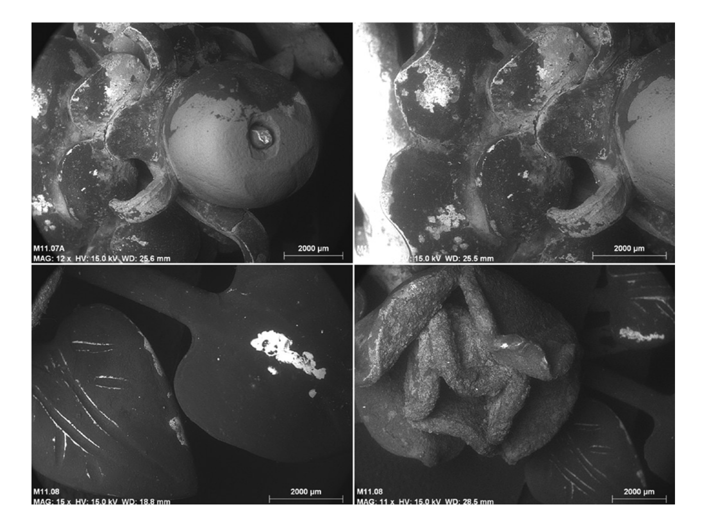


Figura 13. Imágenes SEM en modalidad electrones retrodispersados de las ramas con flores. Fotografía: Livio Ferrazza.

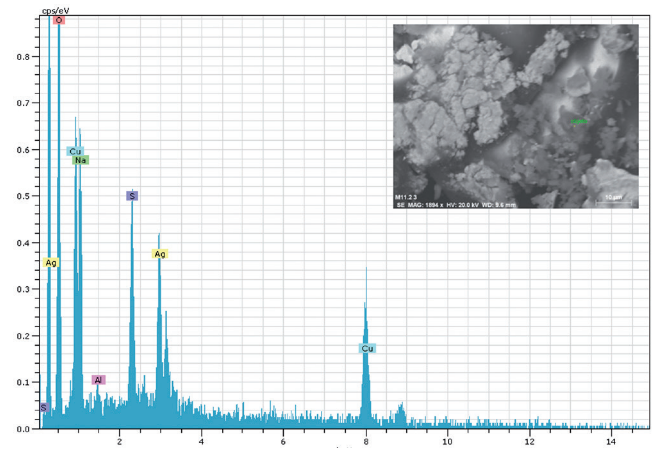
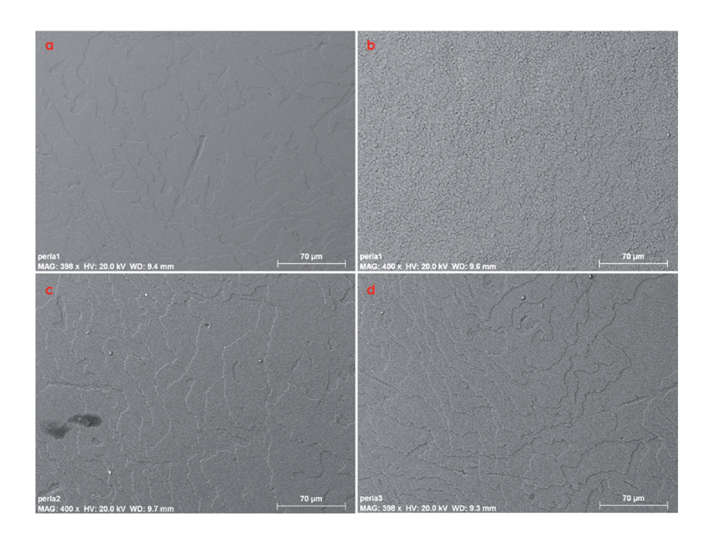


Figura 14. Espectro EDX de las eflorescencias verdes.



Figuras 15a, b, c y d. a) Superficie de la perla observada al SEM antes del tratamiento de limpieza. b) Después del tratamiento con DTPA. c) Después del tratamiento con alcohol etílico. d) Después del tratamiento con acetona. Fotografía: Livio Ferrazza.

La formación superficial de las eflorescencias verdes a base de sales de cobre con sodio es debida, posiblemente, al fundente utilizado en la soldadura de la plata (ej. el uso del borato de sodio), o como posible componente de la pátina artificial dada a la superficie metálica.

Evaluación de los tratamientos de limpieza

En la actualidad, el sector de los estudios científicos es también un apoyo importante para evaluar diferentes tratamientos utilizados durante las fases de restauración como en el caso de la limpieza o protección de los materiales.

La microscopía electrónica a presión variable (VP-SEM), sin preparación previa de las superficies en estudio, permite realizar observaciones a nivel microscópico, verificando la eficacia de cada metodología testada, los posibles daños mecánicos que se pueden producir o identificar la formación de nuevos productos.

Durante la fase de limpieza del portapaz, la evaluación del tratamiento de limpieza con DTPA ha sido realizada inicialmente sobre probetas de láminas metálicas de plata, de cobre con esmalte, sobre perlas y brillantes comerciales.

La evaluación se ha hecho comparando las características morfológicas de las superficies antes y después del tratamiento con el DTPA.

En el caso de las superficies metálicas no se observa ninguna variación sobre las características morfológicas o de la composición.

En cambio el producto parece afectar a la textura de las perlas (figs. 15a y 15b).

Como se puede observar en la fotografía SEM de la superficie de la perla antes del tratamiento de limpieza, se aprecia la estructura natural laminar concéntrica a base de carbonato de calcio, que difiere de la misma superficie después del tratamiento con DTPA. En este último caso se observa cómo la superficie tratada adquiere una textura más uniforme.

Este cambio es, posiblemente, determinado por el fenómeno de quelación por parte del DTPA con los iones de calcio presentes en la matriz de la perla. A nivel macroscópico este cambio en la estructura superficial de la perla influye sobre su brillo, fenómeno que depende de la reflexión luminosa en la superficie cristalina.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se orientó la fase de limpieza de estos elementos con disolventes polares como alcohol etílico, que en base a las observaciones SEM, modifican mínimamente las características morfológicas de la perla (figs. 15c y 15d).

Conclusiones

En este trabajo, por un lado, se han estudiado los diferentes materiales empleados en la elaboración del portapaz, además de su estado de conservación. Para ello, se han utilizado técnicas instrumentales, como microscopía óptica con luz visible o microscopía electrónica de barrido con microanálisis, cuyos resultados proporcionan una visión detallada de los materiales, de las técnicas de ejecución y de la evaluación de los procesos de deterioros que afectan tanto a las superficies metálicas como a los elementos que las decoran.

Por otro, se ha investigado sobre tratamientos de limpieza para aplicarlos a las superficies metálicas y a los citados complementos decorativos, afectados por fenómenos de corrosión o suciedad superficial, comprobando que el producto utilizado, el DTPA, se muestra como un producto muy interesante para emplear en los procesos de conservación-restauración de la plata en su color o en plata dorada, del platino, del oro y del cobre, incluso en las pátinas que se les puedan aplicar a dichos metales. También ha sido

muy positivo comprobar que no afecta a los esmaltes, a los brillantes ni a los diamantes. Tan sólo debemos de tener precaución a la hora de aplicarlo en determinados materiales como las perlas, cuya exposición, si se prolonga, puede atacar a su capa superficial, por lo que es aconsejable no arriesgarse a provocar daños irreparables. Es muy importante enjuagar escrupulosamente la disolución con agua destilada y secar cuando se haya eliminado la corrosión.

Agradecimientos

Carmen Pérez García, directora gerente del Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Cultural. Isabel Martínez Lázaro, responsable del Laboratorio de Restauración de Metal y Orfebrería. Marc Voisot, responsable del Laboratorio de Restauración de Relojes y Obras Mecánicas. José Luis March, hijo del orfebre Vicente March.

Bibliografía

Abbate, V., y Innocenti, C. (2003): *La sfera d'oro. Il recupero di un capolavoro dell'oreficeria palermitana*. Nápoles: Electa.

Aldrovandi, A.; Cagnini, A.; Porcinai, S.; Rizzi, M., y Tosini, I. (2007): «Il contributo della scienza al restauro e alla conservazione delle oreficerie». *Ori, argenti, gemme. Restauri dell'Opificio delle Pietre Dure*. Edición de Clarice Innocenti. Firenze: Mandragora, pp. 33-40.

Biron, Isabelle (1999): «Study of XVth and XVIth century painted enamels through scientific analysis: causes of glass deterioration». B*erliner Beiträge zur Archäometrie*, vol. 16, pp. 163-174.

Díaz García, C., y Haro del Moral, F. J. (2004): *Técnicas de exploración en medicina nuclear*. *C*iclo Formativo, Imagen para el Diagnóstico. Elsevier-Masson, pp. 188-249.

Flores Madrona, María Llanos (2004): «El Báculo de San Julián (siglos xii-xiii). Museo Diocesano de Cuenca. Estudio sobre: su estado de conservación y la aplicación de los procesos más adecuados para su restauración y conservación». *XV Congreso Nacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, vol. 1. Murcia: Ligia Comunicación y Tecnología S.L., pp. 559-578.
— (2006): «Los esmaltes de la cruz gótica de San Pedro Palmiches (Cuenca): Análisis y comparación con algunos del siglo xx. Estudio de su estado de conservación y posible intervención». *Actas del XVI Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Valencia, 2 - 4 de noviembre de 2006)*, vol. 2. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia, pp. 1091-1106.
— (2008): «Estudio del estado de conservación de los esmaltes de las coronas renacentistas de la Virgen del Sagrario y del Niño de la Catedral de Cuenca. Museo Diocesano de Cuenca (España). Taller de Francisco Becerril». *XVII Congreso Internacional de Conservación y Restauración (Castellón, 20-22 de noviembre de 2008)*, vol. 1. Valencia: Fundación de la Comunidad Valenciana La Llum de les Imatges, Conselleria de Cultura i Esport, Generalitat Valenciana, pp. 481-486.

March, José Luis (2010): «Los orígenes del arte sacro». *La Muralla*, jueves, 2 de septiembre de 2010. Valencia.

Pinna, D.; Galeotti, M., y Mazzeo, R. (2009): *Scientific examination for the investigation of paintings: a handbook for conservators-restorers*. Florencia: Centro Di.

Bueno Tárrega, Baltasar (1993): L*a Mare de Deu dels Desamparats*. Valencia: Federico Domenech.

Theophilus (1979): *On divers arts: the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork.* Traducción de J. G. Hawthorne y C. S. Smith. Nueva York: Dover Pub. Inc.

Wypyski, M. T., y Richter, R. W. (1997): «Preliminary compositional study of 14th and 15th C. European enamels». *Technè: La science au service de l'histoire de l'art et des civilizations*, n.º 6, pp. 48–57.

Estudio analítico-estructural de un espejo romano del siglo III perteneciente al conjunto arqueológico de Baelo Claudia (Bolonia, España)

Adrián Ángel Pifferetti
Universidad Tecnológica Nacional, Rosario, Argentina

Raúl E. Bolmaro
Instituto de Física Rosario-CONICET-Universidad Nacional de Rosario, Argentina

Milagrosa Jiménez
Centro de Arqueología Subacuática
IAPH Cádiz

M.ª Luisa Almoraima Gil
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz

Manuel Bethencourt
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica,
Centro Andaluz de Ciencia y Tecnología Marinas, Campus de Excelencia Internacional del Mar (CEIMAR)
Universidad de Cádiz
manuel.bethencourt@uca.es

Resumen

En este trabajo se describe el proceso de caracterización de un espejo romano del siglo III perteneciente a los fondos del Conjunto Arqueológico de Baelo Claudia (Bolonia, España) mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) combinadas con análisis químicos mediante espectroscopía de rayos X (EDX). El estudio se efectuó sobre un corte transversal de un fragmento de la muestra.

La matriz presenta una granulometría relativamente uniforme, en la que se observan pequeñas inclusiones globulares blanquecinas de plomo, rodeada por un recubrimiento bastante continuo pero de espesor muy variable. La composición promedio de la matriz es la de un bronce con aproximadamente un 10% en peso de Sn y un 5-6% de Pb. Los elementos

contaminantes son el C, el O y el Cl. La presencia de una cierta cantidad de Pb es característica de los bronces de época romana (Ingo *et al.*, 2004) mientras que el Cl se puede asociar con el emplazamiento costero del yacimiento arqueológico.

Se ha podido determinar el proceso de alteración de la matriz por el largo período de exposición al ambiente del yacimiento como un proceso de corrosión selectiva o desaleado con pérdida casi total del estaño en algunas zonas. Superficialmente se encuentran dos capas diferenciadas formadas por los metales menos nobles con los elementos del ambiente. La interior de menor espesor presenta además de altos contenidos de C, O y Cl, alrededor de 10% de Cu, 25% de Sn y 37% de Pb; mientras que la capa exterior más gruesa, presenta un elevado contenido 69% de Pb y casi nada de Sn.

Palabras clave

Arqueometalurgia, bronces, corrosión, espejos romanos.

Abstract

This paper describes the process of characterization of a third century Roman mirror belonging to the funds of the Baelo Claudia archaeological site (Bolonia, Spain) using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) combined with chemical analisis using X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray difraction (XRD). The study was based on a cross section of a portion of the sample.

The matrix presents a fairly uniform grain size, with small withe globular inclusions of lead, surrounded by a relatively continuous coating but with a very variable tichkness. The average composition of the matrix is a bronze with about 10 % by weigth of Sn and 5-6 % Pb. The contaminants are C, O, and Cl. The presence of a certain amount of Pb is charcteristic of Roman bronzes (Ingo *et al.*, 2004), while the Cl may be associated with the marine environment in the archaeological site.

It has been determinated that the cause of alteration of the matrix after a long period of exposuto to the marine environment in a archaeological site, is a selective corrosión process or dealloying, with almost total loss of tin in some areas. On surface, there are two different layers formed by the less noble metals with the elements of the environment. The inner layer, thinner, has higher contents in C, O and Cl, about 10 % Cu, 25 % Sn and 37 % Pb, while the outer layer, thichker, has a hig content Pb 69 % and almost no Sn.

Keywords

Archaeometallurgy, bronze, corrosion, Roman mirrors.

Introducción

Con el término *speculum* (espejo) se definía en la antigua Roma a un objeto reflectante elaborado en distintos materiales empleados principalmente en el tocador femenino. Entre los espejos empleados en Roma como utensilios de tocador se generalizó el uso de tres modelos de espejos de tocador metálicos: los espejos con pie, los espejos de caja y los espejos de mano, siendo estos últimos los más habituales. En cualquiera de ellos, la aleación utilizada para fundirlos fue el bronce, caracterizado por una concentración de estaño que podía alcanzar el 27%, muy superior a los valores encontrados en los espejos etruscos (9-11%) (Giardino, 2003: 41; Rebuffat, 1997: 69), griegos (<9%) o púnicos (3,1-3,6%) (Giardino, 2003: 41).

Esta mayor concentración de estaño garantizaba en los espejos romanos una óptima propiedad de pulido y reflexión (Anlen y Padiou, 1989: 28-30). La fundición solía venir acompañada de otros materiales como el plomo, el arsénico, el antimonio, el níquel, etc. Del tipo de aleación dependían las características físicas y mecánicas del espejo, en particular su dureza, fragilidad y color resultante. Al ser un material costoso, en ocasiones se reducía el coste de fabricación añadiendo más cantidad de estaño en el cuerpo principal necesario para aportar más brillo en la cara reflectante, y menos en el resto de la pieza, por ejemplo el mango. Por lo general el cobre se añadía en una proporción aproximada de 1:3 respecto al estaño.

El uso del cobre fue menos frecuente, al ser un material menos resistente que el bronce, además de presentar los inconvenientes de rayarse y deformarse con más facilidad. También son escasos los espejos elaborados íntegramente en plata que, una vez fundida y solidificada, se pulía hasta obtener una superficie reflectante. Por lo general, sólo se elaboraba en plata una fina capa que se colocaba en la cara anterior del disco otorgándole al espejo un área más brillante. Estos espejos elaborados en plata conseguían mayor efecto especular que los de bronce y solían tener una decoración más variada y rica, pero sólo eran accesibles a las clases con un elevado nivel económico. Las clases menos pudientes tenían que conformarse con una composición de cobre, estaño y plomo que imitaba así a la plata (Lloyd-Morgan, 1980: 39-55). También se conoce la existencia de espejos elaborados con otros materiales como la obsidiana, pero era más difícil de trabajar que el metal y no lograba obtener una superficie tan reflectante como el metal (Anlen y Padiou, 1989: 25).

En este trabajo se han efectuado estudios químicos y metalográficos sobre un corte transversal de un fragmento de espejo romano del siglo III, identificado como «muestra 2», perteneciente a los fondos del Conjunto Arqueológico de Baelo Claudia (Bolonia, España) mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) combinadas con análisis químicos mediante expectroscopía de rayos X (EDS) y difracción de RX (DRX). Parte del trabajo se realizó en los laboratorios del Campus Universitario de Puerto Real (Universidad de Cádiz, España) y parte en el Centro de Estudios de Materiales y Tecnologías Arqueológicos de la Facultad Regional Rosario (Universidad Tecnológica Nacional, Argentina), siendo financiado por la CICYT en el proyecto CTM2010-16363.

Metodología

El análisis superficial se realizó por medio de una lupa estereoscópica binocular Motic DM39 con aumentos de 10X y 20X, mientras que los estudios metalográficos se llevaron a cabo con aumentos variables entre 100X y 800X en un microscopio metalográfico Leitz Metallux II; ambos sistemas estaban provistos de equipos fotográficos digitalizados.

Asimismo, se efectuaron análisis y determinación de composición química por medio de microscopio electrónico de barrido FEI FESEM Quanta 200 acoplado a un analizador EDX de energía dispersa. Las probetas metalográficas se montaron en resina acrílica y tras una preparación superficial con papeles esmeriles bajo agua hasta granulometría 1000 grit SiC, fueron atacadas químicamente utilizando como reactivo una solución de amoniaco y agua oxigenada. Las muestras para los análisis químicos fueron pegadas sobre soportes de aluminio especiales del MEB y las observaciones se hicieron en el modo de electrones secundarios, trabajando con un potencial acelerador del haz de electrones variable entre 10 y 20 KaV. En todos los casos los valores son el promedio de seis determinaciones.

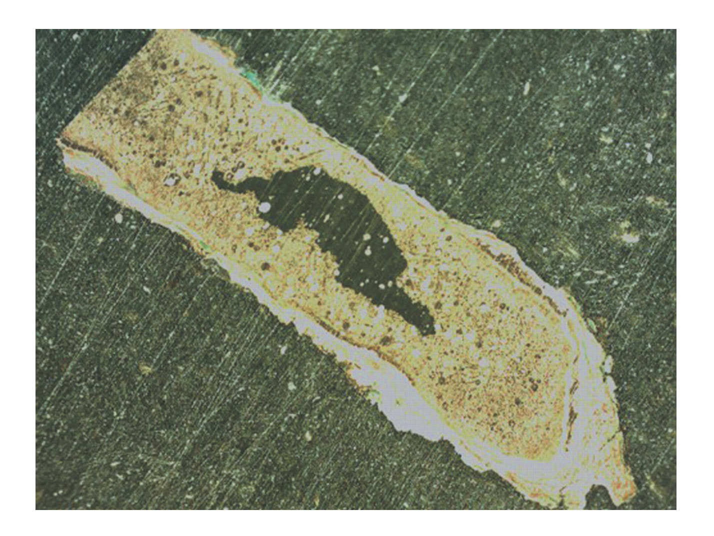


Figura 1. Macrografía, 10X.

Resultados y discusión

La muestra presenta una configuración rectangular. La macrografía óptica con 10X, sin ataque, permite observar la zona central de matriz no alterada y la capa exterior despareja (fig. 1).

La matriz presenta una estructura bifásica correspondiente a una solución sólida α con la presencia de segregaciones como consecuencia del amplio intervalo de coexistencia en equilibrio de las fases sólida y líquida (dendritas). Esta estructura y la existencia de pequeños islotes del eutectoide δ demuestran que no se ha efectuado ningún tratamiento de homogeneización posterior a la colada. Se observan dos tipos

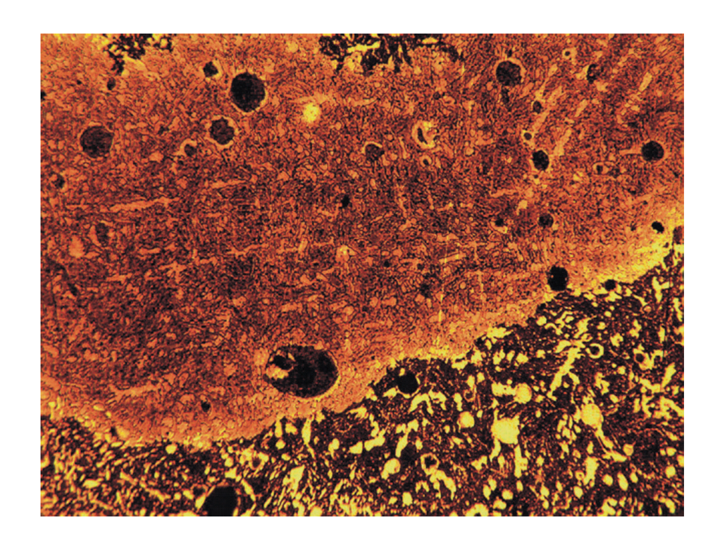


Figura 2. Matriz, 100X.

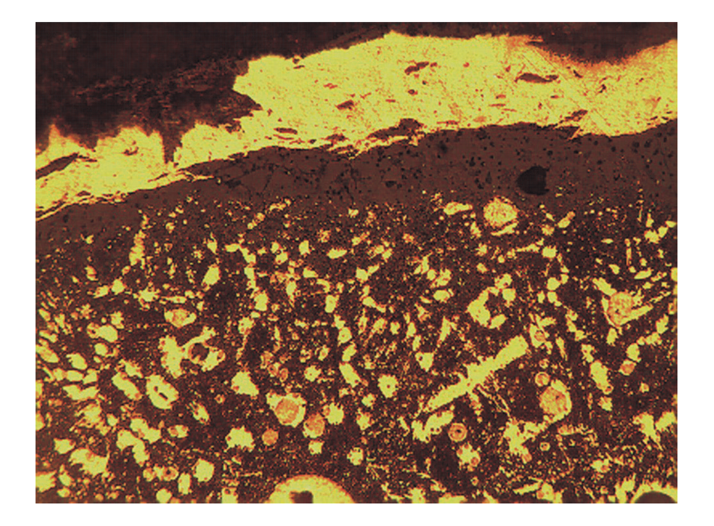


Figura 3. Matriz alterada, 200X.

de inclusiones redondeadas, algunos nódulos claros y otros oscuros (fig. 2) (100X). La matriz alterada, parte inferior de la fotografía, presenta también una configuración eutéctica bifásica, pero de aspecto muy diferente, con dendritas. Ha sufrido la acción de la interacción con el medio ambiente pero no resulta fácil definir ahora si la pieza original presentaba segregaciones notables en el proceso de fusión.

Por otra parte, en ciertas zonas de la superficie se observa un depósito claro de espesor variable que parece estar separado del resto del material, ya que la zona de unión tiene las mismas características de la pátina de tierra y productos de corrosión que la recubre. (figs. 3 y 4) (200X). Finalmente, en la superficie encontramos una última capa formada por tierra y productos de la corrosión. La figura 5 muestra a bajos aumentos (50X) los distintos sectores de la sección transversal.

La observación en el SEM muestra una matriz relativamente uniforme, en la que se observan pequeñas inclusiones puntiformes blanquecinas, rodeada por un recubrimiento bastante continuo pero de espesor muy variable.

En la matriz se observan claramente dos zonas que corresponden seguramente a las aéreas más y menos corroídas (fig. 6), por encima de las cuales se observan capas de recubrimiento de productos de corrosión. La composición promediada de dicha área, en peso, es Cu 52,8%, Sn 9,03%, Pb 9,3%, 0 8,30%, C 12,91%, Cl 5,17%, Al 2,50%; por lo que se trata de un bronce con plomo. La matriz en estado original sólo tiene estos tres elementos, mientras los elementos de alteración son el C, el O y el Cl. El Al corresponde a alguna contaminación superficial con arcillas.

La matriz alterada tiene una composición en peso de Cu 62,97%, Sn 17%, Pb 5,27%, C 8,31%, O 4,25%, Cl 1,02% y Al 1,19%. La zona clara superior resulta de una composición de 100% de Cu, es decir que se trata de cobre puro (figs. 6 y7).

El recubrimiento o pátina superficial presenta una composición en peso de Cu 9,31%, Sn 0,85%, Pb 69,34%, C 9,93%, O 2,94%, Cl 6,33%, Al 0,70%, Ca 0,34%, P 0,25%. La capa más fina intermedia entre el Cu puro y la pátina (fig. 8) corresponde a una composición en peso de Cu 10,27%, Sn 25,65%, Pb 37,15%,

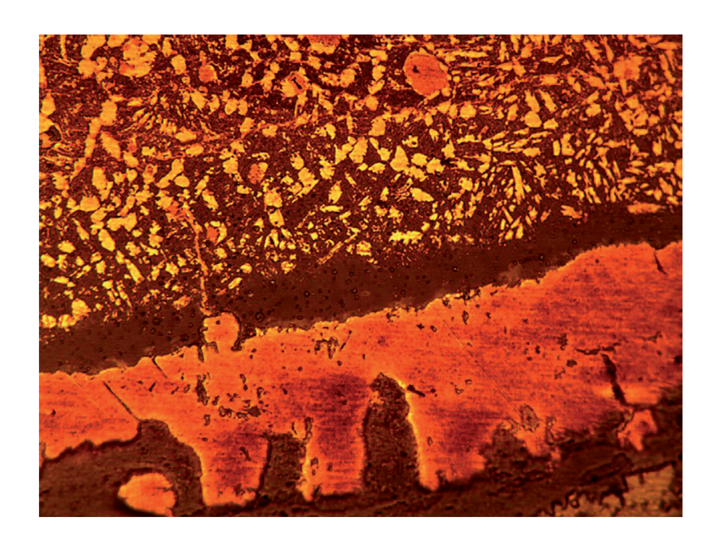


Figura 4. Superficie, 200X.

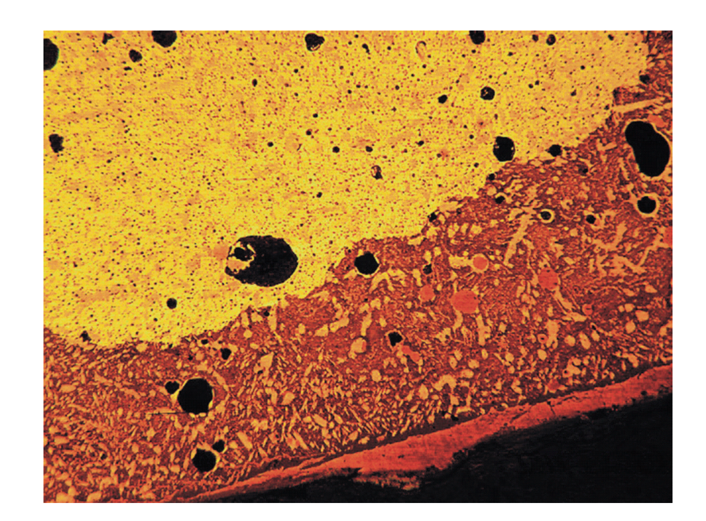


Figura 5. Sección, 50X.

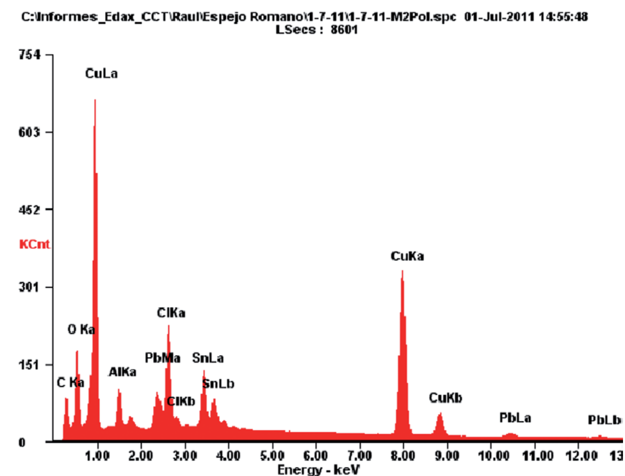


Figura 7. Difractograma promedio.

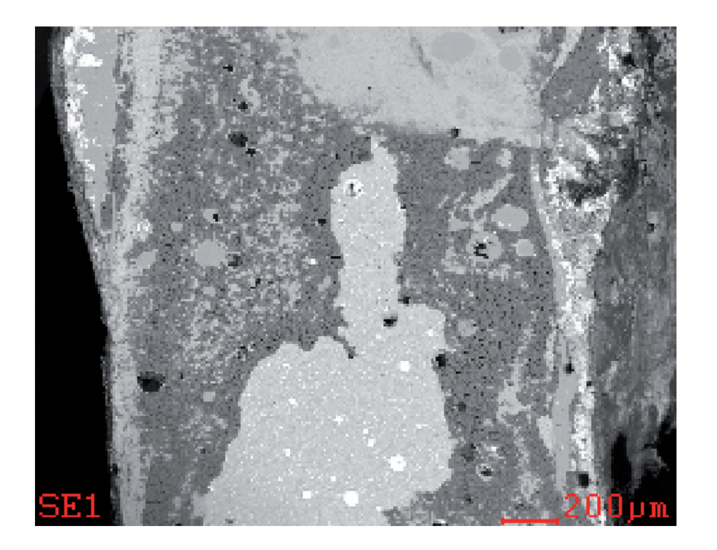


Figura 6. Imagen de la matriz.

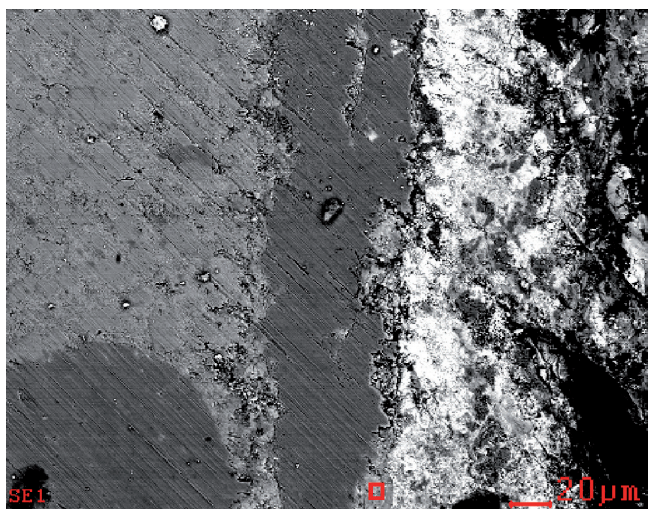


Figura 8. Capa superficial inferior.

C 8,92%, O 11,54%, Cl 2,57%, Al 0,92%, Si 0,80%, Fe 0,64%.

Las inclusiones redondeadas claras de mayor o menor tamaño (fig. 9) corresponden a una composición en peso de Cu 1,44%, Pb 63,63%, Cr 22,52%, Cl 11,9% y Al 0,50%. Mientras, las inclusiones obscuras (fig. 10) tienen una composición de Cu 25,67%, Sn 6,45%, Pb 2,16%, C 59,9%, O 5,52% y Cl 0,30%, (fig. 10).

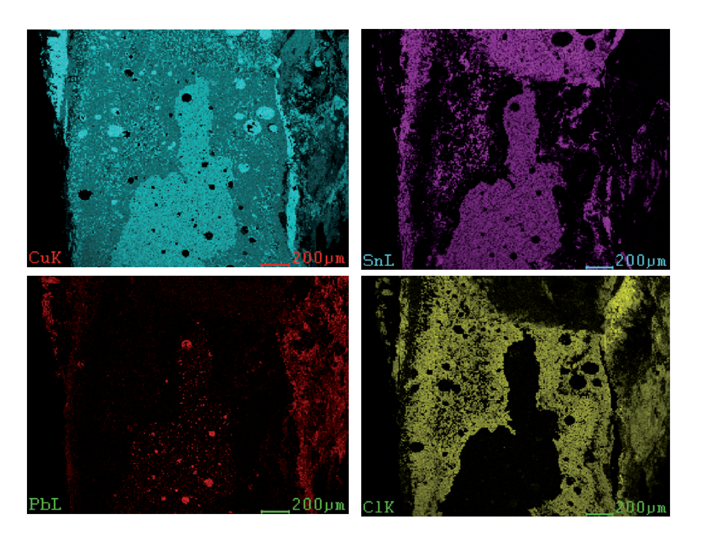
El mapeo atómico de la sección para Cu, Sn, Pb, Cl y O es el mostrado respectivamente en las figuras 11, 12, 13, 14 y 15.

Como se ha comentado, la matriz de la muestra examinada corresponde a un bronce, el material aleado más frecuente en la fabricación de espejos romanos, con aproximadamente un 10% en peso de Sn. Por otro lado se ha detectado entre un 6-8% de Pb, agregado característico de los bronces de época romana (Leoni, 1984; Ingo *et al.*, 2004), con una estructura dendrítica bifásica correspondiente a una solución sólida α con la presencia de pequeños islotes del eutectoide δ. En análisis realizados sobre otros espejos romanos se han detectado valores de plomo añadidos a las aleaciones que comprendían entre un 3,5% y un 7,3% (Giardino, 2003: 43).

Estos resultados denotan que no se ha efectuado ningún tratamiento de homogeneización posterior a la colada. Análisis arqueometalúrgicos realizados so-



Figura 9. Inclusiones claras.



Figuras 11, 12, 13 y 14. Distribución atómica del Cu. Distribución atómica del Sn. Distribución atómica del Pb. Distribución atómica del Cl.

bre numerosos ejemplares griegos, etruscos y, en menor cantidad, púnicos, han evidenciado la obtención de espejos siguiendo la técnica de la fundición. Una vez extraído el metal del molde se recocía a unos 600-700º C con el objeto de aumentar la homogeneidad y la plasticidad del la aleación, permitiendo de esta manera someter al objeto al martillado con el fin de otorgarle su forma final. La superficie reflectante se conseguía abrillantándola con la técnica del pulido, y la decoración se llevaba a cabo con grabado y, ocasionalmente, en relieve. En el caso de los espejos romanos, los análisis muestran que la técnica de fundición es también el proceso de fabricación más frecuente, aunque la mayor concentración de estaño que caracterizaba a los mismos confería al metal más fragilidad, por lo que no presentaban, a diferencia de los etruscos, el trabajo de martillado. Por otro lado, el estaño favorecía que la superficie, una vez pulida, resultara más reflectante, plateada y resistente a la corrosión.

La granulometría es bastante uniforme, observándose pequeñas inclusiones globulares blanquecinas de plomo y cloro. El proceso de alteración de la matriz por el largo período de exposición al ambiente

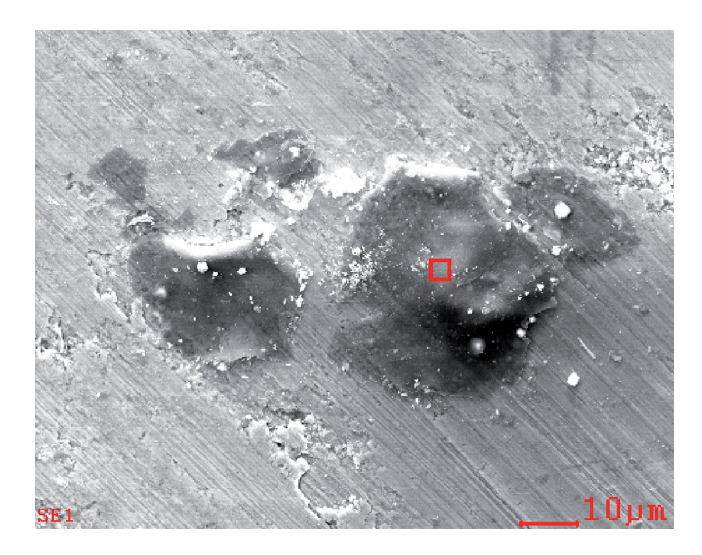


Figura 10. Inclusiones obscuras.

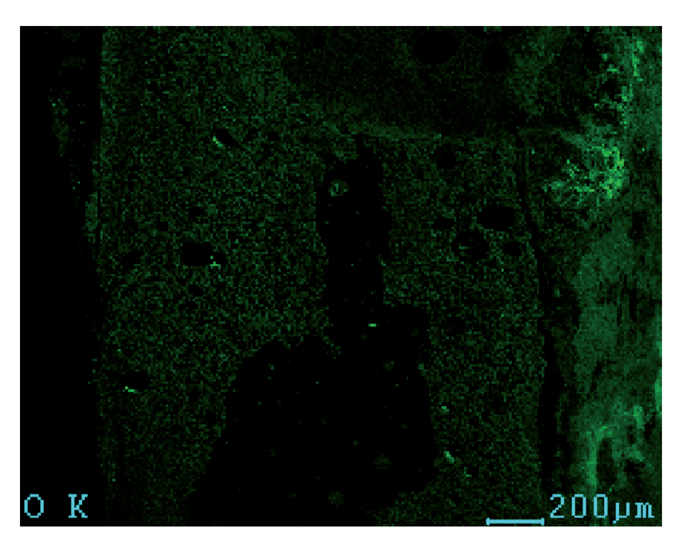


Figura 15. Distribución atómica del O.

del yacimiento se evidencia como un proceso de corrosión selectiva que ha intervenido en la mayor parte del espesor, como puede apreciarse en la macrografía de la figura 1. La alteración de la matriz se manifiesta en la presencia de C, O y Cl y en la disminución del contenido en Cu y el incremento del contenido de Sn, sin que se pueda determinar si han influido variaciones localizadas de la composición durante el proceso de fusión. Sobre ambas zonas de la matriz se observan tres áreas bien diferenciadas: un depósito brillante no continuo y de espesor variable formadas por Cu puro y sobre él dos capas diferenciadas formadas por los metales menos nobles combinados con los elementos del ambiente. La interior, de menor espesor, presenta además de altos contenidos de C, O y Cl, alrededor de 10% de Cu, 25% de Sn y 37% de Pb; mientras que la capa exterior, más gruesa, presenta un elevado contenido 69% de plomo y casi nada de Sn. En estas zonas se observan algunas inclusiones obscuras formadas por carbonatos metálicos complejos ya que tienen una composición de C, O, Cu, Sn y Pb. La presencia del Cl es asociable al emplazamiento costero del yacimiento arqueológico y a los sucesivos eventos de inundaciones y sunamis sufridos, la del Al se debe, seguramente, a la presencia de arcillas en el terreno, el C por la contaminación con sustancias orgánicas y el Fe presente en el recubrimiento externo por contacto con elementos de ese metal.

Una discusión especial merece la presencia del depósito de brillante de cobre. Una posible explicación sería la presencia de un recubrimiento de una chapa fina de cobre aplicada mecánicamente o mediante una aleación de bajo punto de fusión a la superficie para mejorar las propiedades reflectantes y que subsiste en ciertas zonas. Otra explicación sería la presencia de un proceso de desaleado de la aleación con redeposición del Cu perdido por la matriz en ciertas áreas, como hemos podido observar en otros bronces y latones de origen arqueológico (Pifferetti, Nosei, Walsöe de Reca, 1998; GIL *et al*., 2009). Varias razones parecen confirmar esta última alternativa: la primera es la pureza del depósito. Cualquier chapa de cobre de época romana habría tenido algún tipo de impureza y nunca un contenido de 100% de Cu; otro elemento a tener en cuenta es la irregularidad del espesor del depósito. De haber usado una chapa laminada esta tendría un espesor aproximadamente constante; finalmente si observamos la fotografía de la figura 5 observamos en la zona de la matriz alterada la presencia de inclusiones redondeadas de Cu y huecos de lo que pueden haber sido inclusiones similares en las que el cobre se ha disuelto. La figura 4, además de mostrar lo irregular y desparejo del depósito de Cu, permite observar la vinculación entre éste y las inclusiones de Cu de la capa inferior.

Frecuente fue el uso de aplicar una sutil capa de estaño sobre los espejos realizados en bronce con baja proporción de estaño, lo que permitía obtener una superficie brillante y plateada en la cara reflectante del espejo. Los espejos romanos definidos como «plateados» son, en realidad, «estañados». Este estañado se podía obtener de dos maneras. Según el primer método, se calentaba el objeto en bronce y se colocaba sobre él una lámina de estaño. Cuando este se fundía a 237º C se eliminaba el estaño en exceso frotándolo con un paño. La superficie se pulía entonces con gran cuidado. Un segundo sistema consistía en sumergir rápidamente el objeto de bronce calentado a 237º C en un baño de estaño fundido. El proceso de abrillantado sucesivo creaba una superficie clara y altamente reflectante. Esta técnica producía un estrato de estaño más espeso que el anterior, por lo que seguramente fue el primer método el más empleado en la fabricación de espejos romanos al objeto de abaratar los costes (750). La técnica de la cera perdida pudo reservarse para la producción de grandes espejos o de modelos más complejos con decoración en relieve de una de sus caras (751). Algunos autores han creído interpretar en base a una cita de Plinio: «*album incoquitur aereis operibus Galliarum invento ita, ut vix discerni possit ab argento*» (XXXIV-XLVIII-162) que en ciertos casos se mejoraba el aspecto superficial mediante la aplicación de una aleación de estaño-plomo, sin embargo esta aseveración no ha sido confirmada por los estudios realizados sobre piezas arqueológicas (Leoni *et al*., 1992). En nuestro caso la presencia predominante de Pb por sobre el Sn hace descartar esta alternativa.

Conclusiones

El análisis de la matriz de un espejo Romano ha desvelado la composición de un bronce, con aproximadamente un 10% en peso de Sn y un 5-6% de Pb. La cantidad de Sn, inferior a la esperada, se puede relacionar con el proceso de desaleación selectiva sufrido por el material, mientras que la presencia de Pb está

en el rango característico de los bronces de época romana.

A nivel superficial se diferenciaron dos capas formadas por los metales menos nobles con los elementos del ambiente: una interior de menor espesor con altos contenidos de C, O y Cl, alrededor de 10% de Cu, 25% de Sn y 37% de Pb, y otra exterior, más gruesa, con elevado contenido 69% de Pb y casi nada de Sn.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, en el proyecto «ARQUEOMONITOR» referencia CTM2010-16363.

Bibliografía

Aanlen, L., y Padiou, R. (1989): L*es miroirs de bronze anciens*. *Symbolisme and tradition*. Paris: Guy Trédaniel.

Giardino, Claudio (2003): «Gli specchi antichi: secreti tecnologici per fabbricare un riflesso». *Attraverso lo specchio. Storia, inganni e veritá di uno strumento di conoscenza*. Edición de Adele Campanelli y Maria Paola Pennetta. Pescara: Carsa, pp. 40-45.

Gil, M. L. A.; Pifferetti, A. A.; Feliú, M. J., y Santos A. (2009): «Estudio analítico-estructural de un espejo romano de bronce de origen arqueológico». *Arqueometría Latinoamericana. 2.º Congreso Argentino y 1.º latinoamericano de Arqueometría*, vol. 1. Edición de O.M. Palacios, C. Vázquez, T. Palacios y E. Cabanillas. Buenos Aires: C. N. E. A., pp. 233-238.

Ingo, G. M.; Angelini, E.; De Caro, T.; Bultrini, G., y Calliari, I. (2004): «Combined uses of GDOES, SEM+EDS, XRD and OM for the microchemical study of the corrosion products on archaeological bronzes». *Applied Physics A*, n.º 79, pp. 199-203.

Leoni, Massimo (1984): *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*. Firenze: Opus Libri.

Leoni, M.; Diana, M.; Guidi, G., y Perdominici, F. (1991): «Sul fenomeno della destannazione dei manufatti bronzei di provenienza archeological». *La Metallurgia Italiana*, vol. 83. Firenze, pp. 1033-1036.

Leoni, M.; Diana, M.; Guidi, G.; Martini, M., y Sibilia, E. (1992): «Studio di un particolare fenómeno di alterazione superficiale presente su di un efebo bronzeo da Pompei». *Atti del colloquio internazionale di Archeometallurgia Ricerche e Prospettive*. Edición de Elena Antonacci Sanpaolo. Bologna: Dozza Imolese, pp. 463-468.

Lloyd-Morgan, Glenys (1980): «Roman mirrors and pictish symbol: a note on trade and contact. Roman frontier studies». *British Archaeological Reports*, n.º 71. Oxford, pp. 39-55.

Pifferetti, A. A.; Nosei, L., y Walsöe de Reca, N. (1998): «Estudio analítico-estructural de artefactos metálicos de un cementerio indígena». *Anales de las Jornadas SAM 98-IBEROMET V*, tomo 2. Rosario, pp. 627-630.

Rebuffat, Denise Emmanuel (1997): *Corpus Speculorum Etruscorum*. France 1. Paris: Musée du Louvre.

Teubner, G. (ed.) (1897): *Plinio el Viejo: Naturalis Historiae*, volumen XXXIV-XLVIII (en línea). Disponible en: <http://penelope.uchicago.edu/Thayer/L/Roman/Texts/Pliny_the_Elder/34*.html >. (Consulta: 20 de abril de 2011).

Restauración del esenciero de plata procedente de Los Tejadillos, Albarracín. Museo de Teruel

María Pilar Punter Gómez
Museo de Teruel
ppunter@dpteruel.es

Isabel Sánchez Marqués
Arte conservación y restauración, S. L. (ÁRTYCO, S. L.)

Alejandro Chamorro Salillas
Arte conservación y restauración, S. L. (ÁRTYCO, S. L.)

Josefa Parra Granell
Arte conservación y restauración, S. L. (ÁRTYCO, S. L.)

Ángel Luis García Pérez

Arte conservación y restauración, S. L. (ÁRTYCO, S. L.)

Resumen

A mediados del siglo xx pasó a formar parte de la colección del Museo de Teruel un recipiente de plata dorada hallado en el término de Albarracín. Esta pieza fue restaurada por primera vez en 1965 en un taller de joyería, mostrando interesantes detalles decorativos y epigráficos de atribución islámica.

Después de más de cuatro décadas de exposición permanente en el Museo de Teruel y préstamo para numerosas muestras temporales de ámbito nacional e internacional, en 2009 se aborda una nueva intervención, en principio orientada a dar solución a problemas puntuales de conservación. Se expone aquí el tratamiento realizado, junto a los distintos análisis destinados a determinar la composición material.

La actuación, basada en el criterio de conservación y recuperación de la estética original de la obra, ha permitido además desvelar detalles de la anterior intervención, así como una aproximación a ciertos aspectos de su manufactura.

Palabras clave

Orfebrería islámica, conservación plata, nielado, LIBS, RAMAN.

Abstract

Around the middle of the 20th century, a gilded silver flask was found at the village of Albarracín. From then to now become part of the collection of the Museo de Teruel.

This piece was restored for the first time in 1965 at a jeweller's workshop. Throughout this occasion the flask showed interesting decorative and epigraphic details.

After four decades of permanent exhibition at the Museo de Teruel and several loans of the piece for different temporal exhibitions in Spain and abroad, in 2009 a new intervention was done in order to resolve some punctual conservation problems.

This text describes the last conservation treatment carried out as well as the different analysis done for determining the nature of the materials used.

This intervention is based under the criteria of conservation and aesthetic recuperation of the object. This work has revealed details about the previous intervention and other aspects related with its manufacture technique.

Keywords

Islamic silversmith, gilded silver, nielloing, LIBS, RAMAN.

Introducción

El día 18 de mayo de 1964 ingresó en el Museo de Teruel una pieza de plata recuperada durante las tareas de labranza de la finca «Los Tejadillos», en las cercanías de la población de Albarracín. Se identificó en el inventario general con el n.º 629. El hallazgo resultó ser una exquisita obra de orfebrería islámica, y gracias a su contenido epigráfico, un valioso testimonio del periodo de taifas de Albarracín, al hacer referencia a uno de los gobernantes de la ciudad, miembro de un clan conocido a través de otras fuentes.

Los primeros estudios publicados (Almagro, 1967: 11-14) denominan indistintamente cantimplora o esenciero a este recipiente que, según la traducción de las frases que componen la inscripción, ofrece como regalo el soberano Abd al-Malik ibn Jalaf a su esposa, Zahr. Este dato permite situarlo cronológicamente a mediados del siglo XI, con mayor precisión desde que las fechas admitidas inicialmente para dicho reinado (437/1045-497/1103) hayan sido revisadas (Ortega, 2007: 45-46), ajustando la duración del mismo entre 436/1045 y una fecha anterior a 441/1049. En la primera publicación citada el esenciero se relaciona con producciones toledanas de la segunda mitad del siglo XI, pero no es fácil establecer su atribución a algún centro de producción, debido a la escasez de paralelos y en general a las dificultades para diferenciar modelos representativos de distintos talleres del ámbito musulmán.

La etapa museográfica del esenciero se inicia en 1965, después de una primera restauración que le ha permitido soportar cuarenta y un años de exposición permanente, interrumpida por quince salidas en préstamo para ser exhibido en muestras temporales organizadas en Europa y América.

Aunque a lo largo de este periodo se van produciendo en la pieza cambios menos perceptibles, en el año 2006 se hicieron evidentes los primeros signos de fatiga. La valoración realizada para decidir el tratamiento pertinente condujo a una reflexión más profunda, considerando la oportunidad de estudiar detalles morfológicos y tecnológicos apenas conocidos, y a la vez despejar la imprecisión existente en torno a las primeras intervenciones practicadas.

El trabajo que se presenta en esta ocasión reúne las actuaciones de conservación y estudio llevadas a cabo entre 2009 y 2010, a partir de las consideraciones anteriores.

Descripción del objeto[1]

Se trata de un recipiente realizado en plata parcialmente dorada, supuestamente destinado a contener líquidos. El cuerpo principal adopta forma esférica achatada, con pie y cuello troncocónico. Sus dimensiones alcanzan los 16 cm de altura, 14,5 cm de anchura y 7 cm de fondo. En el tercio superior tiene dos asas de cinta con decoración incisa de espiga; las asas están coronadas por sendas figuras, identificadas como liebres, cuyas orejas se encuentran perforadas. De estas perforaciones colgaría originalmente la cadena, consistente en un cordón de hilo de plata, formado por eslabones laboriosamente trenzados de tres en tres. Hasta 2009 lo que se conserva de esta cadena ha permanecido anudado de forma confusa a dos anillas ensartadas en dichas perforaciones.

[1] En primer lugar debe hacerse mención al importante tema de la denominación de esta pieza. Sin entrar a valorar si es el más idóneo, el término «esenciero» ha prevalecido, y es el que se empleará aquí, por ser hasta el momento el nombre con el que comúnmente se identifica.

El efecto decorativo se consigue en general con finas líneas de nielado que destacan sobre el fondo de plata en su color, alternando con áreas doradas. El anverso presenta un tema de motivos vegetales con dos animales enfrentados que vuelven la cabeza hacia atrás; el reverso es similar, a falta de las representaciones zoomorfas. Rodeando el campo figurado, en una y otra cara, se grabó una inscripción con caracteres cúficos, cuya traducción[2] es: «Bendición perenne, bienestar general, prosperidad continua, posición elevada, honor, atención, ayuda divina y recta dirección (hacia el bien y la equidad) para la señora más excelente, Zahr, esposa del hayib Mu'ayyid al -Dawla Abd al malik b. Jalaf, que Dios le ayude».

La parte inferior del pie va decorada con un motivo de dos pavos reales afrontados, picando una flor.



Figura 2. Pallones de soldadura en el interior de la base. Fotografía: Alejandro Chamorro.

Técnica de fabricación

El esenciero está compuesto originalmente por 16 piezas de plata unidas entre sí con soldadura de plata[3]:

El cuello está formado por dos chapas (2 y 4) de plata batida, estirada y conformada mediante lastras cónicas, soldando en un lado. Mediante tres collarines (1, 3 y 5) aplicados con soldadura de plata, se resuelve el remate de la boca y se disimulan las juntas entre las dos chapas, así como las pestañas que unen el cuello y el galbo.



Figura 1. Despiece del esenciero. Fotografía: Alejandro Chamorro.

El cuerpo central está compuesto por dos casquetes de esfera (6 y 7), conformados con la técnica de batido, probablemente con la ayuda de un tas de forma preconfigurada para conseguir la igualdad de las dos partes. De una de las caras sobresale la solapa interna que permite que ambos casquetes encajen perfectamente.

La unión entre estas dos piezas queda oculta bajo un nervio de plata de sección de mediacaña (8 y 9) aplicado por soldadura. Sobre él se encuentran soldadas a su vez las asas (13 y 14), probablemente trabajadas con limas o buriles sobre una cinta de plata de sección lenticular. El mismo sistema empleado en las asas debió servir para dar la forma deseada a las figuras animales que las coronan (15 y 16).

El pie está formado por tres piezas soldadas entre sí; la principal tiene forma troncocónica (11), obtenida con la técnica de batido sobre lastra, y se une al cuerpo del esenciero por medio de pestañas, ocultas bajo un collarín (10). La base se cierra con una chapa circular (12) (fig. 1).

En cuanto al tratamiento de la superficie, la decoración incisa está ejecutada mediante cinceles y buriles, para colmatar posteriormente las hendiduras con niel, cuyo color negro contrasta con el color blanco de la plata.

Los dorados están realizados con amalgama de oro y mercurio a fuego. Este sistema aportaba espesores considerables de oro a la superficie, lo que explica que se conserve en tan buenas condiciones, incluso después de soportar elevadas temperaturas, como las alcanzadas en los procesos de soldadura.

---

[2] Almagro, 1967. Trascripción y traducción de D. Manuel Ocaña Jiménez.

[3] Aleación de plata y cobre con punto de fusión menor que la plata fina.



Figura 3. Cartografía de intervenciones anteriores a 2009. Fotografía: Alejandro Chamorro.

Intervenciones anteriores

No se dispone de documentación gráfica del esenciero en el momento de su hallazgo, pero las referencias escritas a su estado de conservación, aunque muy generales, son suficientemente claras: «asas sueltas, pie roto, bolladuras y bastantes fragmentos de una de sus caras sueltos»[4].

La intervención de restauración que se acometió después de su ingreso en el Museo de Teruel en el año 1964, se llevó a cabo en el taller de joyería Sucesores de Aladrén, en Zaragoza, y quedó finalizada en octubre de 1965. Las observaciones realizadas revelan un excelente trabajo, extremadamente respetuoso con la obra, tanto en su ejecución como en los resultados estéticos, aunque la tarea debió resultar compleja y dificultosa.

Con el objetivo de recuperar el perfil de la pieza se procedió a corregir mecánicamente las deformaciones que sufría, pero dado que la plata presenta acritud y mineralización, la operación debió ser complicada, rompiéndose por numerosas partes. Esta circunstancia fue aprovechada por el joyero-restaurador para acceder a zonas críticas y llevar a término buena parte de las operaciones. Desde el interior colocó un casquillo cilíndrico de plata a modo de refuerzo, soldado a la base de las piezas que forman el cuerpo. Para conferir más resistencia, aplicó pallones de soldadura de grandes dimensiones (alguno de los cuales no ha «corrido», como se puede observar) destinados

[4] Información obtenida de los archivos del Museo de Teruel, que corresponde a la descripción realizada por Dña. Purificación Atrián Jordán en 1966.

a asegurar la unión del pie, que debido a sus deficientes condiciones de conservación probablemente no cumplía con la función de sostener el esenciero.

Asimismo, se pudo colocar por el interior de la cara más afectada una chapa de plata laminada, con la misma forma del casquete original. La pieza añadida tendría dos funciones: la primera, proporcionar consistencia a los múltiples fragmentos en que quedó dividida esta parte; la segunda cubrir huecos y reintegrar volumétricamente las pérdidas de materia.

El refuerzo fue adherido con resina de tipo epoxi, material aún poco extendido en la época en que se utilizó, y cuyo correcto comportamiento ha cumplido su misión hasta la actualidad. El pie, elaborado con chapa muy fina de escasa consistencia, se encontraba bastante incompleto y sin duda debido a la preocupación por su estabilidad como punto de apoyo fundamental, se optó por macizar los huecos con estuco, reintegrado cromáticamente con purpurina.

Las asas y los nervios presentan signos de soldadura de estaño, intervención que puede atribuirse a ese momento, ya que inicialmente se menciona que aparecieron sueltos.

El sistema de suspensión de la cadena ha merecido un estudio detenido, llegando a la conclusión de que las anillas no eran originales, ni tampoco varios eslabones que prolongan uno de los extremos del cordón trenzado. Al margen de consideraciones estéticas o técnicas, que evidencian un sistema de engarce del todo disonante con la calidad del esenciero, de ninguna manera la cadena pudo haber estado enganchada en origen a la anilla, atravesando ésta el cordón, y tampoco era posible atravesar la cadena, si no se desmontaba el asa.

A partir de estas observaciones parece lo más probable que las anillas que han servido para engarzar el cordón de hilos de plata se colocaran en la intervención realizada en 1965.

Se ha identificado una «pátina de envejecimiento», compuesta de betún de Judea y una mezcla de barnices con pigmento, probablemente para terminar y homogeneizar la intervención. No obstante esta aplicación pudo hacerse en algún momento posterior, ya que en las fotografías publicadas en 1967 el esenciero aparece bastante limpio (figs. 2 y 3).

Entre 1965 y 2006 la única intervención de la que se tiene constancia es una ligera limpieza e impregnación de la superficie con resina acrílica, con el objetivo de renovar la protección antes de salir hacia una de las exposiciones temporales.



Figura 4. Sistema de enganche y reparaciones efectuadas en la cadena, con anterioridad a 2009. Fotografía: Jorge Escudero.

En el transcurso de una exposición celebrada entre octubre de 2005 y febrero de 2006 se fracturó la cadena, que fue restaurada a su regreso al museo aproximando los eslabones con hilo de nailon, a la vez que se reforzaron otras zonas aparentemente frágiles.

En el mes de enero de 2009 la cadena resultó nuevamente fracturada. Ese mismo año se planteó de forma inaplazable la intervención, acompañada de una profunda revisión, consecuencia de un enfoque más amplio que la sola restauración de la parte dañada (fig. 4).

Estado de conservación

Tras el estudio de la superficie original, se llegó a la conclusión de que toda ella presentaba una capa de sulfuración más o menos homogénea que la oscurecía. Por su parte, la chapa que refuerza y completa las lagunas se mimetiza mediante una gruesa película de pintura de color gris. Se observaban zonas blanquecinas y amarillentas en esta chapa, correspondientes a restos de la resina utilizada para adherirla, que la han protegido evitando la sulfuración en esas áreas, que puntualmente han amarilleado. Se observó, asimismo, que había abundantes restos de esta resina en los bordes de todo el perímetro de la plata original (figs. 5 y 6).

Debido probablemente a la complejidad de la restauración que se llevó a cabo en 1965 no se cubrieron todos los huecos con la chapa añadida, quedando

uno relativamente grande en una cara y otro de menor tamaño en la cara opuesta.

Los casquetes que conforman el cuerpo presentaban numerosas grietas y pequeños orificios, y algunos fragmentos originales estaban a punto de desprenderse de la chapa de refuerzo.

La reintegración volumétrica del pie no se realizó correctamente, desfigurando el perfil original; el estuco de reposición invadía partes metálicas y se apreciaba algún pequeño fragmento de plata descolocado de su ubicación original.

Tanto el pie como la parte baja del cuerpo se encontraban embadurnados por una gruesa capa de betún de Judea, barnices pigmentados y purpurinas.

Se podían apreciar excesos de estaño a la altura de las asas y también de los nervios que cierran la unión entre las dos caras.

Toda la superficie del esenciero mostraba un acabado plástico debido a la acumulación de barnices protectores, y una pátina de entonación orientada a realzar las incisiones y los dorados, a la vez que proporcionaba un aspecto envejecido (figs. 7, 8, 9 y 10).

La cadena presentaba extrema fragilidad, a causa de la rigidez del hilo de plata, derivada de la mineralización; como consecuencia de lo anterior se encontraba interrumpida por la fractura del filamento en varios puntos, conservando reparaciones realizadas con hebras de nailon; los dos tramos resultantes de la fractura permanecían anudados en su extremo a la anilla ensartada en el asa del esenciero; por otra parte el nudo del tramo más largo se componía de una serie de «eslabones falsos».

Por las reducidas dimensiones del segmento conservado y la ausencia de un sistema de engarce verosímil era evidente que el cordón se hallaba muy incompleto (fig. 11).

Carácter de la intervención

La intervención actual se ha dirigido a dar solución a cuestiones fundamentales de conservación, y al mismo tiempo a recuperar una visión del objeto distorsionada por procesos de alteración y por ciertos aspectos derivados de las intervenciones anteriores.

Para la consecución de estos objetivos se ha realizado una labor de estudio orientada a un conocimiento más profundo de la pieza, interesante para su investigación y sobre todo imprescindible cuando



Figura 5. Anverso del esenciero, con anterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Alejandro Chamorro.



Figura 6. Reverso del esenciero, con anterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Alejandro Chamorro.

Grietas

Pérdidas

Figura 7. Cartografía de daños en zonas originales. Fotografía: Alejandro Chamorro.

se trata de tomar decisiones que le afectan de forma decisiva. Las soluciones adoptadas se han basado en criterios de máximo respeto tanto a la materia como a la esencia del objeto.

Los tratamientos relacionados con procesos de alteración se han centrado en el empañado de la superficie, pérdidas de materia e inestabilidad del cordón: así se ha procedido a la limpieza, reintegración de lagunas y consolidación del cordón.

Pero sin duda las decisiones más comprometidas se han planteado en torno a la validez de las intervenciones realizadas con anterioridad.

Como punto de partida estas intervenciones sólo se han cuestionado si alteran la percepción del esenciero, ya sea debido al mal estado de los materiales empleados, o debido a una ejecución incorrecta; en esta línea se han eliminado excesos de barniz, pátina artificial de envejecimiento y pinturas, se ha corregido la reintegración del pie y eliminado los eslabones falsos.

Llegado este punto, por lo que respecta a la controvertida cadena, se acepta su atribución al esenciero, pero se descarta que las anillas y la forma en que se engancha a ellas sean originales. Supuestamente en los extremos del cordón existiría en origen algún



Figura 8. Detalle de fracturas que no alcanzaron a ser reparadas por la chapa de refuerzo aplicada en la intervención de 1965. Fotografía: Alejandro Chamorro.



Figura 9. Exceso de estaño procedente de la soldadura del asa y el nervio, atribuido a la intervención de 1965. Fotografía: Alejandro Chamorro.



Figura 10. Aspecto del pie como resultado de la intervención realizada en 1965. Fotografía: Alejandro Chamorro.

elemento[5] de suspensión, pero las posibilidades son incontables a la hora de proponer el modo en que se habría de reproducir ese enganche, por no extenderse en la más que probable existencia de un tapón, actualmente perdido.

Esta reflexión, unida al pésimo estado de conservación del filamento de plata ha conducido a replantear el esquema de la cadena, estableciendo un diálogo con los responsables del tratamiento museográfico.

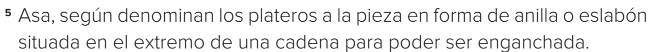
Analítica

Como paso previo a la restauración se realizaron los siguientes análisis:

– Inspección mediante Rayos X[6]. Los parámetros empleados en la inspección radiográfica del esenciero son los siguientes:
  - Película: Placa de 30 × 40 cm, de densidad D7, marca STRUCTURIX, con pantallas reforzadoras de plomo.
  - Procesado: automático.
  - Distancia fuente/película: 700 mm.
  - Voltaje: de 120 a 140 kV
  - Intensidad: 5 mA
  - Tiempo de exposición: 25 a 45 segundos.

  En la placa se pueden observar las pérdidas, las grietas, las reintegraciones volumétricas y las partes que han perdido la adhesión, como ocurre con el nervio situado en el lateral derecho (fig. 12).

– Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)[7].
  El sistema experimental utilizado consta de tres componentes básicos: un láser pulsado para la ignición del plasma, un sistema de detección consistente en un espectrógrafo y una cámara CCD (charged coupled device), usualmente intensificada, y un sistema de colección de luz (lente o fibra óptica).



[5] Asa, según denominan los plateros a la pieza en forma de anilla o eslabón situada en el extremo de una cadena para poder ser enganchada.

[6] Realizado en los laboratorios de ITC Aragón; parámetros aportados por D. Ernesto Pérez Junquera.

[7] Extracto del Informe de los Dres. Mohamed Oujja y Marta Castillejo, Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC.



Figura 11. Fractura y rigidez de la cadena, con anterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Alejandro Chamorro.



Figura 12. Radiografía del esenciero. Fotografía: Alejandro Chamorro.

La excitación láser se ha realizado utilizando la emisión fundamental de un láser de Nd:YAG a 1064 nm, con duración de pulso de 5 ns y frecuencia de repetición de 1 Hz. Se utiliza una energía del láser de 12 mJ/pulso para producir el plasma de ablación. Se forma la imagen del plasma luminoso en la entrada del espectrógrafo provisto de una red de difracción de 1200 líneas/mm., con resolución espectral de 0,5 nm y anchura espectral de observación para cada medida de 50 nm. Cada espectro es el resultado de un solo impacto del láser. Los experimentos se han llevado a cabo en aire.

Se han analizado tres zonas: el nervio dorado que une las dos caras del objeto, la parte decorada frontal plateada y la soldadura lateral donde se unen las asas al cuerpo del esenciero.

En la zona del nervio y parte decorada se observan emisiones atribuidas a los elementos oro, plata, cobre, aluminio, calcio, magnesio y plomo. A pesar de esta similitud la diferente intensidad de la línea del oro respecto a las del cobre y plata en zonas como la del nervio puede ser interpretado como un aumento del oro en esa zona, lo que corresponde con la inspección visual.

La presencia de estaño en la unión de las asas al cuerpo del esenciero indicaría que este es el metal base de dicha soldadura.

Finalmente el análisis estratigráfico realizado aplicando pulsos láser sucesivos sobre un mismo punto del objeto reveló que la composición no varía apreciablemente al alcanzar las capas más profundas analizadas, hasta una profundidad de 100 μm, salvo diferencias en la intensidad de algunas líneas, como disminución de la intensidad de las líneas del oro en la zona decorada, y aumento de la intensidad de todas las líneas observadas en la zona de soldadura, entre el primero y el quinto pulso.

– Espectroscopia RAMAN[8].

En el presente análisis se ha utilizado un sistema Raman portátil Examine R (DeltaNu). Este sistema consta de un láser de diodo con emisión a 785 nm. Para la obtención de cada espectro se ha utilizado una potencia de 100 mW y se ha integrado la señal Raman durante 50 segundos.

De las siete zonas analizadas, tres corresponden a partes originales, tres a partes reparadas y una a la cadena. Los resultados indicaron la presencia de plata en todas ellas (incluidas las sobredoradas) a excepción del pie en la unión con el cuerpo central.

Este resultado confirmaría por una parte lo que después se comprobó, respecto a la composición de la chapa utilizada para la restauración del cuerpo central. Por otra parte la discrepancia encontrada en el pie, interpretada adecuadamente como una reparación posiblemente de resina, corresponde sin duda a la adhesión del pie atribuida a la intervención del año 1965.

Intervenciones realizadas

Esenciero

– Eliminación de la gruesa capa de barnices que cubría el recipiente. Tras realizar pruebas de solubilidad con distintos disolventes, se aplicaron sobre la superficie barnizada compresas de algodón empapadas en acetona. Seguidamente, con la ayuda de torundas de algodón y acetona se retiraron todos los residuos de barniz y pátina de envejecimiento. También se eliminó de este modo la purpurina del pie, dejando al descubierto el estuco.

– Eliminación de pintura de la chapa de refuerzo. Esta operación se realizó de forma mecánica, tras observar que se desprendía con relativa facilidad usando el bisturí, previa humectación con acetona. Se detectó pintura del mismo tipo en diferentes partes del cuerpo de esenciero, eliminada también por medios mecánicos, a punta de bisturí y con lápices de fibra de vidrio, previa humectación con disolventes orgánicos.

– Eliminación del exceso de adhesivo detectado en las zonas pegadas. Este exceso se retiró de forma mecánica con bisturí y palillos para ganar precisión. En todo momento fue necesario el uso de una lupa para verificar la correcta manipulación sin producir lesiones o rasguños.

---

[8] Extracto del Informe de los Dres. Marta Castillejo, Mohamed Oujja y Mikel Sanz. Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC.

– Eliminación de restos de estaño. Se hizo también de forma mecánica, a punta de bisturí, de forma especialmente meticulosa para no arañar la superficie. Por lo delicado de esta operación, no se pudieron eliminar completamente las manchas, si bien el resultado final es estéticamente correcto.

– Limpieza y eliminación de sulfuros. Una vez retiradas las pinturas y barnices, el aspecto de la superficie de plata se mostraba muy desigual, apareciendo zonas fuertemente atacadas junto a otras apenas afectadas. Se hicieron pruebas de limpieza con productos específicos y procedimientos mecánicos, obteniendo los siguientes resultados:
  - Método Silver-Dip: este sistema sólo fue válido para las partes doradas, ya que no ataca al oro. En el resto de la pieza dejaba un empañado blanquecino.
  - Limpiador de plata 3M: localmente el resultado era satisfactorio, pero en algunos puntos no se conseguía una limpieza efectiva. Este tratamiento no es válido para las zonas doradas, por su efecto abrasivo.
  - Lápiz de fibra de vidrio: en determinadas áreas con sulfuración muy severa ha funcionado bien, pero se ha descartado en las zonas doradas por su efecto abrasivo.
  - Gratas de alpaca: estas gratas metálicas por su delicadeza y la finura de sus filamentos, resultaron ideales para la limpieza de la plata, al no dejar huella ni depósitos metálicos ajenos. Su resultado fue muy aceptable en zonas doradas con acumulación de óxido, aplicado con sumo cuidado.

  En resumen, la eliminación de los óxidos y concreciones se consiguió por medio de una limpieza mixta químico-mecánica a base de disolvente orgánico, método Silver-Dip y gratas de alpaca, incidiendo con lápiz de fibra de vidrio en determinados rincones.

– Retoque de la intervención anterior del pie. Se eliminó parte del estuco de reintegración que se había utilizado en el pie, y se retiraron los fragmentos que aparecían desubicados, comprobando que estaban pegados al estuco con resina epoxi.
  No se retiró totalmente el estuco que macizaba esta parte, ya que se mostraba consistente y porque se considera un buen material de reintegración, fácilmente reversible.

– Adhesión correcta de fragmentos. La unión de fragmentos parcialmente desprendidos en el cuerpo central se llevó a cabo con resina epoxídica, aplicada por el reverso de las zonas afectadas, que se inmovilizaron con gatos durante el proceso.
  Después de levantar los fragmentos del pie orientados incorrectamente, se posicionaron de forma lógica, adaptados a la curvatura del original. La unión se realizó con adhesivo a base de cianocrilato.

– Reintegración volumétrica de lagunas. En el cuerpo central se decidió reintegrar tan sólo aquellas pérdidas de materia que por su entidad y localización, distorsionaban la lectura correcta del esenciero. La pérdida más evidente está situada en la parte superior, donde no alcanzaba la chapa de refuerzo, por lo que mostraba un aspecto extraño. A la vez fueron selladas las grietas más importantes, para proporcionar mayor fuerza estructural. Se utilizó resina epoxi cargada con pigmentos.
  Después de rectificar la intervención del pie y ya colocados los fragmentos, se completó la reintegración con estuco similar al conservado.

– Reintegración cromática de las lagunas.
  - Reintegraciones de resina en el cuerpo: Se aplicó pigmento al barniz sobre la resina buscando la integración cromática con las áreas circundantes.
  - Reintegración del pie: Se optó por una reintegración mimética, con pigmento –Goldfinger– diluido en resina acrílica –Incralac–.

– Matización de brillos. Dado que la pieza en origen jugaba con superficies mates y brillantes, se extendió pasta de pulir con una gamuza por las zonas que debían brillar.

– Aplicación de una capa de protección a todo el conjunto. En el transcurso del tratamiento de restauración se pudo comprobar la inestabilidad de la plata, que se oscurecía con cierta rapidez después de realizar la limpieza, a pesar

de una humedad relativa constante del 45%. Por esta razón tras completar la última limpieza, se procedió inmediatamente a la impregnación de la superficie con una película de resina acrílica –Incralac–. Se eligió este producto por el efecto inhibidor del benzotriazol frente a la corrosión del cobre, elemento integrante de la aleación de plata. (figs. 13 y 14).

Cadena y anillas

Siguiendo el razonamiento expuesto anteriormente se procedió de la siguiente forma:

- Desmontaje de la cadena, separándola de las asas (o anillas) que mantenían unidos a la pieza cada uno de los dos fragmentos resultantes de la fractura.
- Retirada de los eslabones falsos localizados en uno de los extremos.
- Retirada de las asas o anillas.
- Intento de reordenación de los eslabones originales, tarea del todo imposible ya que la fragilidad del hilo metálico causaba constantes roturas. Tan sólo se pudieron cerrar algunos, evitando así su pérdida.
- Para poder manipular la cadena, se procedió a realizar un refuerzo estructural introduciendo entre los eslabones hilo de nailon transparente de 0,12 mm. De esta forma se proporcionó continuidad aproximando los dos tramos separados.
- A causa de la fragilidad hubo que descartar las intervenciones mecánicas para proceder a la remoción de adhesivos, barnices y productos de alteración que cubrían el cordón. También se consideró inadecuado el método Silver-Dip, por dejar la plata empañada.
- La solución adoptada consistió en sumergir la cadena en un baño de ultrasonidos en acetona durante 15 minutos con intervalos de tres minutos, momento que se aprovechaba para frotar con una brocha suave. De esta forma se consiguió la eliminación completa de los adhesivos y capas de protección, así como de la suciedad interior.



Figura 13. Anverso del esenciero, con posterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Jorge Escudero.



Figura 14. Reverso del esenciero, con posterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Jorge Escudero.



Figura 15. Aspecto del esenciero y la cadena, con posterioridad a la intervención de 2009. Fotografía: Jorge Escudero.

– Por último se aplicó resina acrílica –Incralac– con pincel y se recortaron los hilos que sobresalían en los extremos (fig. 15).

Consideraciones sobre la presentación de la pieza

Concluido el tratamiento se valoraron las posibilidades de vincular la cadena al cuerpo del esenciero, pensando sobre todo en la imagen ofrecida a los visitantes del museo. Finalmente en esta valoración predominaron los criterios basados en la conservación y la interpretación razonable que aconsejaban evitar el estrés del punto más débil del objeto y rechazar un montaje arbitrario. Siguiendo este planteamiento se desestimó la idea de volver al esquema anterior, descartando cualquier solución que implicase dejar el cordón de nuevo suspendido. Por el contrario, se ha señalado como opción más recomendable una presentación respetuosa con las condiciones de conser-

vación que demandan por separado el recipiente y la cadena que lleva asociada; su vinculación podrá ser sugerida al visitante mediante el desarrollo de distintos recursos museográficos.

Bibliografía

ALMAGRO, Martín (1967): «Una joya singular en el reino moro de Albarracín». *Teruel*, n.º 37, pp. 5-14.

CEREZO, A. T., y LOIS CARRERA, D. (2010): «Metalistería Hispanomusulmana. Los ajuares domésticos: estudio, conservación y restauración». *Informes y trabajos*, n.º 4. Madrid: Ministerio de Cultura, pp. 41-47.

DÍAZ, Soledad (2000): «Tratamiento de restauración». *El Disco de Teodosio*. Coordinación de Martín Almagro Gorbea. Madrid: Real Academia de la Historia, pp. 151-161.

ORTEGA, Julián (2007): *Anatomía del esplendor: Fondos de la sala de Historia Medieval*. Albarracín: Museo de Albarracín, Fundación Santa María.

THEOPHILUS (1979): *On divers arts: the foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*. Traducción de J. G. Hawthorne y C. S. Smith. Nueva York: Dover Pub. Inc.

VV. AA. (1992): «Esenciero de plata», *Al-Ándalus: las artes islámicas en España*, *Catálogo de la exposición celebrada en La Alhambra, 18 marzo-19 junio, 1992*. Madrid: el Viso, pp. 219.

Documentación e intervención sobre la colección de patrimonio científico «Mentora Alsina» en el Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya

Mercè Gual Via
Museu Nacional de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya-mNACTEC, Terrassa, Barcelona
mgualvia@gencat.cat

Resumen

El mNACTEC presenta el trabajo que su Taller de Conservación Preventiva y Restauración ha realizado sobre la colección «Mentora Alsina» a lo largo de los últimos cinco años.

La llegada de esta colección de patrimonio científico-didáctico planteó el reto del control y seguimiento de la evolución de elementos con materiales y procedencia heterogéneos dentro de una zona expositiva controlada, aunque sin climatización. El estudio previo de los materiales y el diseño de una documentación gráfica específica de las alteraciones nos han permitido llevar a cabo un plan de conservación preventiva más riguroso y no tan ligado a métodos empíricos.

Palabras clave

Patrimonio científico, restauración, documentación gráfica, conservación preventiva.

Abstract

mNACTEC presents the work done by the workshop of preventive conservation and restoration, in the course of the last five years about the Mentor Alsina's collection.

The arrival of this educational scientific heritage collection, explained the challenge of controlling and monitoring of the evolution of elements with heterogeneous source materials inside a controlled exhibition area but not heated. The preliminary study of materials and the design of a specific graphic documentation of alterations allowed us to plan more rigorous preventive maintenance and not so tied to empirical methods.

Keywords

Scientific heritage, restoration, graphic documentation, preventive conservation.

Fernando Alsina Parellada, industrial nacido en Barcelona en 1861, trabajará en el desarrollo de las ciencias exactas aplicadas a la industria (Perarnau, 2003). A principios del siglo xx creará, con mentalidad didáctica, el Gabinete de Física Experimental «La Mentora», mostrando los experimentos de gran parte de las leyes mecánicas que hoy en día se conocen como física clásica (mecánica, hidroneumática, calor, sonido, luz, electricidad y magnetismo).

Será uno de los primeros intentos de divulgación de instrumental científico y técnico de la época, una colección con formato de museo pionera y con similar innovación y anticipación a la desarrollada en otros centros que aparecieron, por aquel entonces, en otros países de Europa como el Deutsche Museum o el Science Museum.

En 1906, Alsina cederá el legado de su colección al Ayuntamiento de Barcelona, ubicándolo en un edificio de su propiedad situado cerca del Observatorio Fabra, y manteniéndose abierto hasta 1991.

A lo largo de este periodo los objetos científico-didácticos creados a tal fin fueron utilizados por muchas de las escuelas de Barcelona con el propósito de enseñar los principios básicos de la física. Todo ello acelerará su proceso de deterioro, lo que sumado a la falta de recursos provocará el cierre de las instalaciones por parte del Ayuntamiento de Barcelona en 1993.

A lo largo del año 1995 el Ayuntamiento cederá la colección a la Generalitat de Cataluña, finalizando su periplo en el mNACTEC en el año 2006, cuando debido a la importancia de la colección se decide exponer el conjunto de sus elementos de modo permanente.

En esta primera fase el Área de Conservación del mNACTEC realiza un exhaustivo trabajo de catalogación de los objetos en colaboración con el Centre de Recerca per la Història de la Tècnica de la Universitat Politècnica de Catalunya. Para su mejor comprensión y estudio se recreó el funcionamiento de todas las piezas incluidas en el catálogo.

Conservación y restauración de la colección

Contemporáneamente al proceso de documentación se inició la primera fase de los trabajos de conservación y restauración desde el mismo taller del mNACTEC.

Las piezas más dañadas fueron sometidas a una intervención curativa con objeto de restaurar, documentar por escrito y fotografiar todos los procesos, actuando directamente sobre unas 50 piezas. El objeto científico será tratado como un fósil intelectual (Boada, 2008) que nos proporciona no sólo información sobre su función en el área de experimentación sino también sobre técnicas tradicionales de construcción actualmente desaparecidas.

Los objetos científicos y técnicos poseen intrínsecamente una particularidad, su capacidad de funcionamiento, y su restauración no puede alterar la autenticidad de dicho objeto (Granato, 2003).

Tras esta primera intervención curativa, el proyecto pasa a una fase menos visible pero básica: el plan de conservación preventiva. Este estudio, iniciado en 2010, se centra en un conocimiento más profundo de los materiales constitutivos (Sebastián, 2000), su posible degradación, y en la creación de mapas de alteraciones de materiales a través de bibliotecas de símbolos propios, así como de nuevos controles medioambientales para conocer su efecto sobre la alteración de los materiales –en su mayoría metálicos– de la colección.

Procedencia y fabricantes

La mayor parte de las piezas de la colección son de procedencia desconocida. El 85% de los objetos no posee ningún tipo de identificación y entre los documentos del legado tampoco aparece ningún listado de los que fueron donados directamente por el señor. Alsina, y de aquellos que fueron incorporados a posteriori (tabla 1).

De los objetos con identificación, el 15% se divide casi a partes iguales entre productos fabricados en Alemania, Francia e Inglaterra. Los fabricantes mayoritarios son de origen alemán, con Karl Zeiss y Ferdinand Ernecke. Sólo existen dos piezas elaboradas por constructores españoles: Espasa Calpe y A. Rossell (tabla 2).

Materiales

Los materiales predominantes son el latón y la madera, aunque podemos comprobar la existencia de un grupo de elementos varios incluyendo cuero, corcho, estaño, mercurio, papel, etc. (tabla 3).

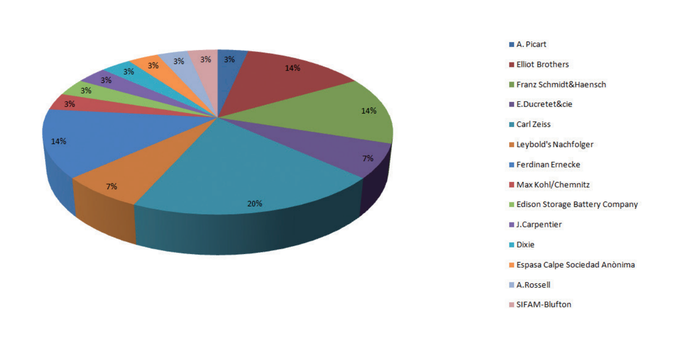


Tabla 1. Gráfico de los fabricantes presentes en la colección Mentora Alsina.

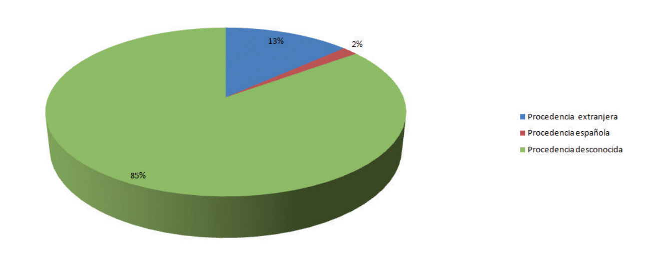


Tabla 2. Gráfico de la procedencia de los objetos científicos.

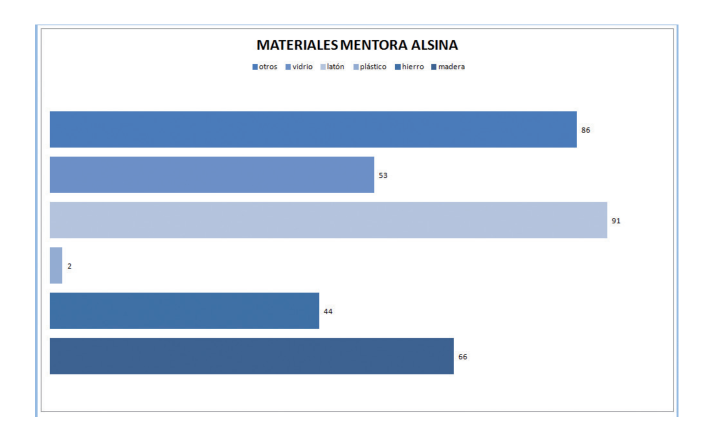


Tabla 3. Gráfico de los materiales constitutivos de la colección Mentora Alsina.



Figura 1. Máquina neumática con barómetro aneroide en la exposición original. Fotografía: Ramon Blanch (mNACTEC).

La heterogeneidad de los materiales y la procedencia de la colección «Mentora Alsina» nos planteaban un reto a nivel de conservación preventiva. A pesar de realizar controles mensuales de temperatura y humedad, y de que las revisiones periódicas no arrojaban datos preocupantes, el espacio expositivo no está climatizado. El control de conservación preventiva basado en métodos empíricos por parte del conservador-restaurador no nos permitía focalizar ni individualizar fácilmente los posibles problemas.

Todo ello suscitó la necesidad de realizar otro tipo de controles más ajustados.

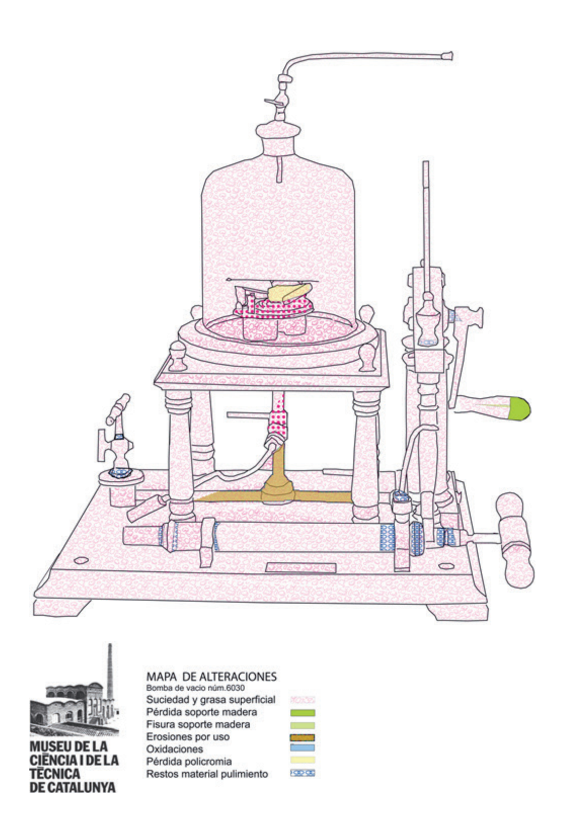


Figura 2. Mapa de alteraciones objeto número 6030 mNACTEC.



Figura 3 Máquina neumática con barómetro aneroide tras la restauración. Eliot Brothers(1880-1906). Autor: Ramon Blanch (mNACTEC)

Uno de estos controles se está llevando a cabo a través de una colaboración con el CENIM-CSIC, dentro del «Proyecto de investigación sobre la degradación de patrimonio metálico en museos y exposiciones debida a la presencia de ácidos orgánicos».

El otro, un sistema de control de la evolución de las alteraciones de los materiales mediante la creación de una ficha gráfica, utilizando como base la implantada desde hace algunos años en el CRBM[1] para patrimonio artístico, pero adaptada a las necesidades del patrimonio científico, con nuevas bibliotecas de símbolos (figs. 1, 2 y 3).

Este tipo de mapas nos permite, por un lado, dejar constancia de las intervenciones de restauración con la seguridad de conocer qué partes han sido sustituidas, evitando las descripciones escritas realizadas por varios conservadores-restauradores a lo largo del tiempo y con multitud de criterios, y por el otro, comprobar *in situ* y de forma rápida y no subjetiva, qué alteraciones han evolucionado y si con el tiempo será necesaria la climatización del espacio.

[1] Centro de Restauración de Bienes Muebles de la Generalitat de Cataluña.

Equipo de intervención

– Mnactec: Teo Garcia Susaño, Mercè Gual, Ramon Maroto, Jaume Perarnau,
– Colaboradores: Toni Esparó

Bibliografía

Boada, Marc (2008): «Rèpliques d'Instruments científics. Entre ciencia i tècnica». *Actes d'Història de la*

Ciència i de la Tècnica : IX Trobada d'Història de la Ciència i de la Tècnica (Girona, 16-19 de novembre de 2006), vol. 1, n.º 1. Girona: Nova época, pp. 29-34.

Ganot, Adolphe (1871): *Tratado elemental de física*. París: Bouret.

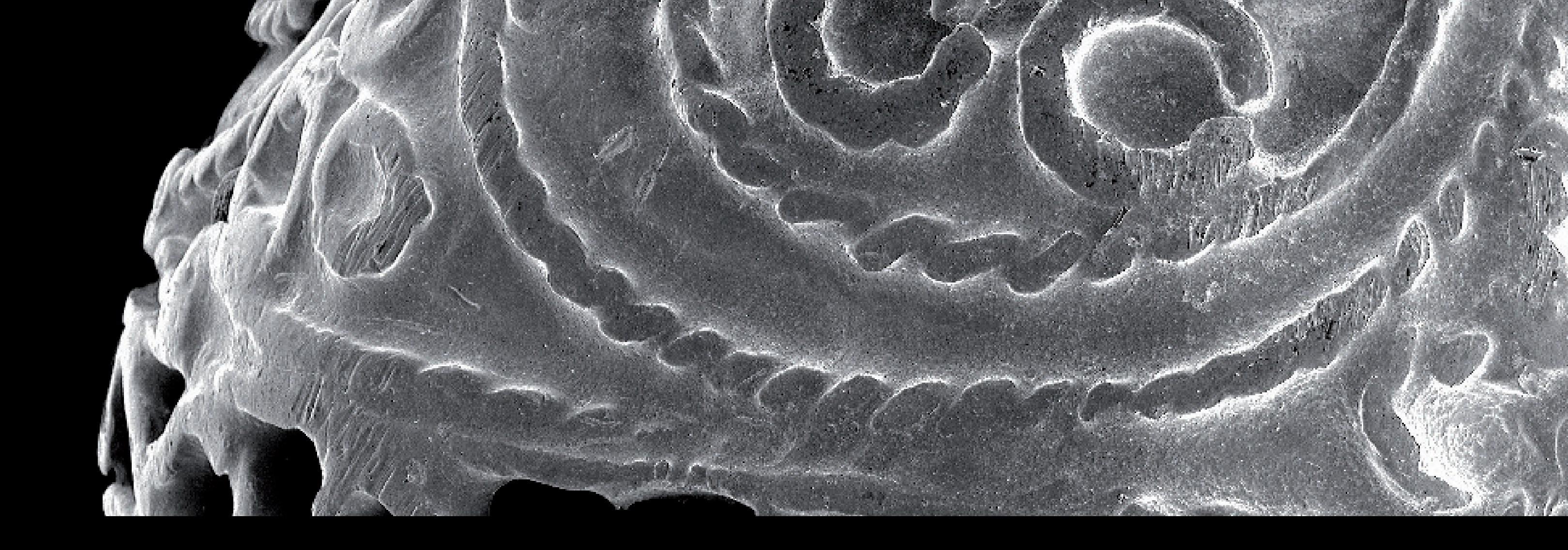
Granato, Marcus (2003): *Restauração de Instrumentos Científicos Históricos*. Tese Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (en línea). Disponible en: <http://www.mast.br/downloads/ conservacao.pdf> (Consulta: junio de 2011).

Manetti, Laura (Ed.) (2000): *The restoration of scientific Instruments*. Firenze: Instituto e Museo di Storia della Scienza.

Muñoz. J.; Vallmitjana, S.; Valentines, J., y D'argento, S. (2006): «The Mentora Alsina. A Century of teaching experimental physics in Barcelona». *Proceedings of the XXV Scientific Instruments Symposium* (Cracovia, september 10-14).

Perarnau, Jaume (2003): «Les colleccions d'objectes científics del Museu de la Ciencia i de la Tècnica de Catalunya». *Actes de la VII Trobada d'Història de la Ciència i de la Tècnica (Barcelona, 14-17 de noviembre de 2002)*. Edición de Josep Batlló Ortiz, Roser Puig Aguilar y Pasqual Bernat López. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, pp. 337-340.

Sebastián, L.; González, R. M., y Martín Latorre, A. (2000): *Restauración de Instrumentos científicos*. Madrid: Ministerio de Educación y Cultura.




GOBIERNO
DE ESPAÑA
MINISTERIO
DE EDUCACIÓN, CULTURA
Y DEPORTE


GRUPO ESPAÑOL
de CONSERVACIÓN
International Institute for Conservation
of historic and artistic works